



**Universidad Nacional Mayor de San Marcos**

**Universidad del Perú. Decana de América**  
**Facultad de Química e Ingeniería Química**  
**Escuela Profesional de Química**

**Estudio teórico del mecanismo de hidrosililación  
autocatalizada inducida por la interacción  
intramolecular N→Si en la síntesis del 2-(tert-butil)-  
1,1-dicloro-2,3-dihidro-1Hbenzo[c][1,2]azasilol**

**TESIS**

Para optar el Título Profesional de Químico

**AUTOR**

Pedro Francisco RUIZ CAMPOS

**ASESOR**

Dr. Marcos Antonio LOROÑO GONZALEZ

Lima, Perú

2020



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

## Referencia bibliográfica

---

Ruiz, P. (2020). *Estudio teórico del mecanismo de hidrosililación autocatalizada inducida por la interacción intramolecular N→Si en la síntesis del 2-(tert-butil)-1,1-dicloro-2,3-dihidro-1Hbenzo[c][1,2]azasilol*. Tesis para optar el título de Químico. Escuela Profesional de Química, Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú.

---

## Hoja de metadatos complementarios

Código ORCID del autor	0000-0002-1097-6942
DNI o pasaporte del autor	48299744
Código ORCID del asesor	0000-0003-0458-4691
DNI o pasaporte del asesor	VE / CEX - 003595107
Grupo de investigación	—
Agencia financiadora	—
Ubicación geográfica donde se desarrolló la investigación	Desarrollo teórico: Perú, Lima, Lima, Av. Carlos Germán Amezaga #375, Cercado de Lima  Desarrollo experimental: Instituto Química de la UNAM, Ciudad de México, México.
Año o rango de años en que se realizó la investigación	2017-2020
Disciplinas OCDE	Química inorgánica, Química nuclear <a href="https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#1.04.02">https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#1.04.02</a>



**UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS**  
(Universidad del Perú, DECANA DE AMÉRICA)

**FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA**

Central: 619 7000 anexos 1230 Telefax: 1209  
Ciudad Universitaria – Calle Germán Amezaga 375 – Lima 1  
“Año de la Universalización de la Salud”

**ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA**

## ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS

Los suscritos miembros del Jurado nombrados por la Dirección de la Escuela Profesional de Química, bajo la Presidencia del **Dr. Mario Ceroni Galloso** (Presidente), el **Mg. Holger Jelimer Maldonado García** (Miembro) la **Mg. María Nieves Lino Pacheco** y el **Dr. Marcos Antonio Loroño González** (Asesor), habiendo presentado para tal efecto la **TESIS**, titulada “**ESTUDIO TEÓRICO DEL MECANISMO DE HIDROSILILACIÓN AUTOCATALIZADA INDUCIDA POR LA INTERACCIÓN INTRAMOLECULAR N → SI EN LA SÍNTESIS DEL 2-(TERT-BUTIL)-1,1-DICLORO-2,3-DIHIDRO-1H-BENZO[C][1,2]AZASILOL**” después de **SUSTENTADA Y APROBADA** la **TESIS** elaborado por el Bachiller en Química: **Pedro Francisco Ruiz Campos**; para optar el **TÍTULO PROFESIONAL de QUÍMICO**, acordaron calificarlo con la **NOTA** de:

**VEINTE**

**20**

.....  
(LETRA) (NÚMERO)

Ciudad Universitaria, 23 de diciembre de 2020.

**Mg. HOLGER JELIMER MALDONADO GARCÍA**  
MIEMBRO

**Dr. MARIO CERONI GALLOSO**  
PRESIDENTE

**Mg. MARÍA NIEVES LINO PACHECO**  
MIEMBRO

**Dr. MARCOS ANTONIO LOROÑO GONZALEZ**  
ASESOR



Firmado digitalmente por LINARES  
FUENTES Thais Cleofe FAU  
20148092282 soft  
Motivo: Soy el autor del documento  
Fecha: 31.12.2020 15:30:04 -05:00

**Dra. THAIS CLEOFÉ LINARES FUENTES**  
Directora (e) de la E.P. de Química

## **Dedicatoria**

Dedicado especialmente a mi padre don Pedro Ruiz,  
que este año tuvo que partir y que es un ángel  
que me guía desde el cielo;

a mi madre doña Isabel Campos que siempre ha sido  
mi apoyo y que ahora más que nunca estamos  
unidos apoyándonos mutuamente;

a mis hermanos Brenda, Saul y Ángel, que siempre  
están presentes cuando necesito apoyo;

a mi novia Pamela Munayco que siempre está en las  
buenas y en las malas apoyándome para seguir  
adelante.

A mis familiares, amigos y compañeros que conocí en  
toda mi etapa universitaria quienes confiaron  
en mí, y que de alguna manera hemos  
convivido como una familia.

## **Agradecimientos**

Agradezco de todo corazón al Dr. Marcos A. Loroño González – UNMSM, por brindarme su apoyo y conocimientos para poder terminar la tesis, ya que él fue pieza fundamental para que este sueño de la sustentación se haga realidad.

Quedo agradecido con mi alma mater Universidad Nacional Mayor De san Marcos – Facultad de Química e Ingeniería Química (EP. Química) por todos los conocimientos brindados.

Agradecido con la Oficina general de Relaciones Interinstitucionales (OGCRI) por la oportunidad de realizar el intercambio académico, por creer en mí y por ser participe en mis primeros pasos de la tesis.

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y al Instituto de Química de la UNAM por permitirme hacer uso de sus instalaciones de investigación para las pruebas experimentales de mi tesis.

Agradezco al Dr. Matthew Asay por sus conocimientos y apoyo brindado hacia mi persona.

Agradezco al Dr. Julio Cesar Santiago Contreras por su apoyo, mentoría, y palabras de aliento.

# Tabla de Contenidos

<b>Introducción</b> .....	1
<b>Capítulo 1: Marco teórico</b> .....	3
1.1 Química computacional y su alcance.....	3
1.1.1 Química Computacional.....	3
1.1.2 Método Ab initio.....	3
1.1.3 Límites de la teoría Hartree-Fock.....	4
1.1.4 Teoría Funcional de densidad (DFT).....	4
1.1.5 Ventajas y desventajas de la teoría del funcional de la densidad (DFT).....	5
1.1.6 Conjunto de bases.....	5
1.1.7 Optimizaciones geométricas.....	7
1.1.8 Estructuras de estados de transición.....	8
1.1.9 Sistemas de capa abierta y capa cerrada.....	9
1.1.10 Índices de Fukui mediante software (UCA-FUKUI) .....	10
1.2 Química del Silicio.....	12
1.2.1 Propiedades químicas del silicio.....	12
1.2.2 Hidrosililación.....	14
1.2.3 Catalizadores para la hidrosililación.....	15
1.3 Mecanismo del proceso sintético y caracterización.....	17
1.3.1 Mecanismo de hidrosililación.....	17
1.3.2 Reacción intramolecular $N \rightarrow Si$ .....	18
1.3.3 Reacción de intercambio Bromo-Litio.....	21
1.3.4 Caracterización.....	22
1.3.4.1 Difracción de Rayos X.....	23
1.3.4.2 Resonancia Magnética Nuclear.....	24
1.4 Antecedentes.....	25
<b>Capítulo 2 Objetivos</b> .....	29
Objetivo General.....	29
Objetivos Específicos.....	29
<b>Capítulo 3 Parte Experimental</b> .....	30



3.1 Materiales.....	30
3.2 Software.....	30
3.3 CPU.....	30
3.4 Equipos.....	30
3.5 Reactivos.....	31
3.6 Metodología teórica y experimental.....	31
3.6.1 Metodología teórica.....	31
3.6.1.1 Cálculo de índices de reactividad molecular.....	32
3.6.1.2 Optimización molecular con bromo y litio.....	33
3.6.1.3 Estados de transición.....	35
3.6.2 Metodología Experimental.....	36
3.6.2.1 Preparación de N-(2-bromobencil)-2-metilpropan-2-amina.....	36
3.6.2.2 Síntesis del 2-(t-butil)-1,1-dicloro-2,3-dihidro- 1H-benzo[c][1,2]azasilol	38
<b>Capítulo 4 Discusión de Resultados.....</b>	<b>40</b>
4.1 Primera etapa: Reacción del N-(2-bromobencil)-2-metilpropan-2-amina con el primer equivalente de terbutilo de litio.....	41
4.2 Segunda etapa: Reacción del subproducto A con el segundo equivalente de terbutilo de litio.....	50
4.3 Tercera etapa: Reacción del terbutilo de bromo (subproducto D) con el tercer equivalente de terbutilo de litio .....	56
4.4 Cuarta etapa: Reacción del tetracloruro de silicio con hidruro de litio (subproducto B) formado en la primera etapa.....	57
4.5 Quinta etapa: Reacción del subproducto C con el HSiCl <sub>3</sub> (subproducto E).....	59
4.6 Discusión del desarrollo experimental.....	65
4.6.1 Discusión del espectro 1-HRMN de N-(2-bromobencil)-2-metilpropan-2- amina	66
4.6.2 Espectro 1-HRMN de 2-(t-butil)-1,1-dicloro-2,3-dihidro- 1H- benzo[c][1,2]azasilol.....	67
4.6.3 Discusión del espectro 13-CRMN del 2-(t-butil)-1,1-dicloro-2,3-dihidro- 1H- benzo[c][1,2]azasilol.....	68

4.6.4 Discusión del espectro 29-SiRMN 2-(t-butil)-1,1-dicloro-2,3-dihidro- 1H- benzo[c][1,2]azasilol.....	69
<b>Capítulo 5 Conclusiones.....</b>	<b>71</b>
<b>Referencias Bibliográficas.....</b>	<b>73</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>79</b>
Construyendo una molécula en GaussView.....	79
Ajustando parámetros de cálculo.....	80

## Lista de tablas

Tabla 1	<i>Resumen de los conjuntos bases más utilizados.....</i>	7
Tabla 2	<i>Tabla de funciones Fukui condensadas para los átomos de la molécula de la Figura 25.....</i>	45
Tabla 3	<i>Tabla resumen del cálculo Gaussiano de las moléculas de la Figura 30.....</i>	47
Tabla 4	<i>Resumen de los cálculos computacionales de la secuencia de reacción de la segunda etapa, mostrada en la Figura 34.....</i>	49
Tabla 5	<i>Resumen de las energías punto cero de las moléculas de la Figura 36.....</i>	54
Tabla 6	<i>Propiedades termodinámicas de los compuestos de la ecuación 2.....</i>	58
Tabla 7	<i>Resumen de los cálculos computacionales de la secuencia de reacción de la quinta etapa, mostrada en la Figura 43.....</i>	60

## Lista de Figuras

Figura 1	Sistema de capa abierta y cerrada respectivamente.....	9
Figura 2	Interfaz del software UCA-FUKUI.....	10
Figura 3	Esquema para realizar estudios en UCA-FUKUI.....	12
Figura 4	Estructura del ion fluorosilicato $\text{SiF}_6^-$ .....	13
Figura 5	Estructura del complejo de trimetilamina de tetracloruro de silicio.....	14
Figura 6	Ejemplos de reacción por hidrosililación.....	15
Figura 7	Reacción de hidrosililación usando tetracloro silano y catalizador $\text{H}_2\text{PtCl}_6.6\text{H}_2\text{O}$ .....	16
Figura 8	Reacción de hidrosililación usando diclorosilano y catalizador $\text{H}_2\text{PtCl}_6.6\text{H}_2\text{O}$	17
Figura 9	Ejemplo de reacción de hidrosililación obstaculizada.....	17
Figura 10	Mecanismo clásico Chalk-Harrod para la hidrosililación de olefinas.....	18
Figura 11	Mecanismo posible de una hidrosililación como silicio hipervalente.....	19
Figura 12	Proceso de hidrosililación intramolecular inducida por el nitrógeno.....	20
Figura 13	Producto final de la hidrosililación intramolecular al eliminar terbutilamina en el estudio de Naokazu.....	20
Figura 14	Mecanismos propuestos para el intercambio halógeno-litio.....	21
Figura 15	Los Rayos X son reflejados por planos paralelos de átomos de un cristal.....	23
Figura 16	Orientación de espines $\alpha$ y $\beta$ al someterse a un campo magnético.....	24
Figura 17	Estructura base para los cálculos NBO del hidrogeno más ácido.....	33
Figura 18	Display del método en la configuración del cálculo computacional.....	34
Figura 19	Esquema de la preparación del de N-(2-bromobencil)-2-metilpropan-2-amina.....	36
Figura 20	Equipo de embudo cilíndrico con el balón en baño de acetona a $-78^\circ\text{C}$ .....	37
Figura 21	Molécula de N-(2-bromobencil)-2-metilpropan-2-amina.....	38
Figura 22	Esquema de la preparación del 2-(t-butil)-1,1-dicloro-2,3-dihidro-1H-benzo[c][1,2]azasilol.....	38
Figura 23	Molécula de 2-(t-butil)-1,1-dicloro-2,3-dihidro-1H-benzo[c][1,2] azasilol ....	39

Figura 24	Esquema general de reacción desde la estructura de partida hasta el final. Para este caso: A: subproducto A, B: subproducto B, C: subproducto C, D: subproducto D y E: subproducto E final.....	40
Figura 25	Molécula de N-(2-bromobencil)-2-metilpropan-2-amina con su representación de números y símbolos	41
Figura 26	Estado intermedio estable generado de la interacción del N-(2-bromobencil)-2-metilpropan-2-amina con el primer equivalente de terbutilo de litio, simulado a RwB97XD/3-21G .....	42
Figura 27	Subproducto A: Derivado imina del N-(2-bromobencil)-2-metilpropan-2-amina	43
Figura 28	Mecanismo de reacción del p-nitrobencil dimetilsulfonio al perder su hidrogeno el carbono de posición bencílica	43
Figura 29	Parámetros calculados primera fase en su estado de transición de la molécula de la Figura 26.....	44
Figura 30	Simulación de extracción del hidrogeno en el átomo de carbono (1), o átomo de nitrógeno (3). Con respecto a la molécula neutra (2).....	47
Figura 31	Orbitales de frontera, HOMO-LUMO, en la simulación a la molécula N-(2-bromobencil)-2-metilpropan-2-amina cuando se le extrae el átomo de hidrogeno en el carbono (C11) de la Figura 25.....	48
Figura 32	Orbitales moleculares que muestran la interacción de los electrones del átomo del carbono con el anillo bencénico en la simulación a la molécula N-(2-bromobencil)-2-metilpropan-2-amina cuando se le extrae el átomo de hidrogeno en el carbono (C11) de la Figura 25.....	49
Figura 33	Contorno de densidad por átomo en la simulación a la molécula N-(2-bromobencil)-2-metilpropan-2-amina cuando se le extrae el átomo de hidrogeno en el carbono (C11) de la Figura 25.....	49
Figura 34	Secuencia general de reacción del subproducto A con el segundo equivalente de terbutilo de litio, donde 1 es el subproducto que se obtuvo en la primera etapa .....	50
Figura 35	Reordenamiento del litio través de la sección bencénica de la molécula de las moléculas 4 y 5 de la figura 34.....	52
Figura 36	Moléculas utilizadas para el cálculo de la energía de interacción litio-benceno.	53
Figura 37	“Subproducto C” .....	55
Figura 38	Parámetros termodinámicos de la estructura “Subproducto C”.....	55
Figura 39	Reacción de intercambio bromo-litio con dos equivalentes de t-BuLi.	56
Figura 40	Reacción de terbutilo de bromo con el tercer equivalente de terbutilo de litio .....	57

Figura 41	Formación del 2-metilpropeno y 2-metilpropano .....	57
Figura 42	Cuarta etapa de reacción: Formación de $\text{HSiCl}_3$ y $\text{LiCl}_{(\text{pp})}$ .....	59
Figura 43	Secuencia general de la reacción del subproducto C con el subproducto E .....	59
Figura 44	Diagrama de energía de los resultados de la Tabla 7.....	61
Figura 45	Secuencia de ataque del Subproducto B con el $\text{HSiCl}_3$ .....	63
Figura 46	Eliminación del $\text{LiCl}$ y formación del producto final .....	63
Figura 47	Producto final: Molécula de 2-(t-butil)-1,1-dicloro-2,3-dihidro-1H-benzo[c][1,2] azasilol .....	64
Figura 48	Difracción de rayos x del producto final: Molécula de 2-(tert-butil)-1,1-dicloro-2,3-dihidro-1H-benzo[c][1,2] azasilol.....	65
Figura 49	Discusión del espectro 1-HRMN de N-(2-bromobencil)-2-metilpropan-2-amina .....	66
Figura 50	Discusión del espectro 1-HRMN de 2-(t-butil)-1,1-dicloro-2,3-dihidro- 1H-benzo[c][1,2]azasilol .....	67
Figura 51	Discusión del espectro 13-CRMN de 2-(t-butil)-1,1-dicloro-2,3-dihidro- 1H-benzo[c][1,2]azasilol .....	68
Figura 52	Discusión del espectro 29-SiRMN de 2-(t-butil)-1,1-dicloro-2,3-dihidro- 1H-benzo[c][1,2]azasilol .....	70
Figura 53	Construyendo una molécula en GaussView .....	79
Figura 54	Parámetros para cálculo en Gaussian en Tipo de trabajo .....	80
Figura 55	Parámetros para cálculo en Gaussian en Método.....	81

## Resumen

En el presente trabajo de tesis se ha sintetizado y luego determinado computacionalmente el mecanismo de reacción del 2-(tert-butil)-1,1-dicloro-2,3-dihidro-1H-benzo[c][1,2]azasilol partiendo del bromuro de 2-bromobencil, por lo que a través del estudio de este mecanismo, se ha estudiado y demostrado su propiedad de realizar una hidrosililación autocatalizada inducida por el nitrógeno, que es apoyada por la resonancia del litio con el benceno a través de un proceso concertado con separación de cargas. El 2-(tert-butil)-1,1-dicloro-2,3-dihidro-1H-benzo[c][1,2]azasilol se ha sintetizado a través de una ruta reproducible, donde se usó como reactivo de partida el bromuro de 2-bromobencil para hacerlo reaccionar con una amina primaria, con la finalidad de obtener el precursor amino. A este precursor amino se le hizo una reducción con base fuerte (terbutilo de litio) seguido de una reacción con tetracloruro de silicio para obtener el producto deseado. Los métodos de caracterización que se han usado fueron la Resonancia Magnética Nuclear, tanto para analizar 1-H, 13-C y 29-Si, y difracción de Rayos X. El estudio teórico computacional del mecanismo sintético se ha determinado mediante cálculos con el paquete computacional Gaussian09 para Windows partiendo del precursor amino, en cada etapa del proceso sintético se ha comenzado con conjuntos de bases mínimas y el método Hartree-Fock, con diferentes bases y finalmente con la teoría de densidad funcional (DFT), usando tanto métodos restringidos como no restringidos para los electrones. El tamaño del conjunto base fue aumentado desde STO-3G hasta llegar a 6-31G en ocasiones y algunas funciones de difusión y polarizaciones. En todo momento se utilizó la funcional densidad WB97XD, que incluía factores de dispersión debido a la polaridad del átomo de Litio.

## Abstract

In the present thesis, it has been synthesized and after that studied the reaction mechanism of 2-(tert-butyl)-1,1-dichloro-2,3-dihydro-1H-benzo[c][1,2] azasilol from 2-bromobencil bromide, as initial compound, it has been also demonstrated its property to perform an autocatalyzed hydrosililation induced by nitrogen, which is supported by the resonance of Li with benzene through a process arranged with transference of charges. The 2-(tert-butyl)-1,1-dichloro-2,3-dihydro-1H-benzo[c][1,2] azasilol has been synthesized through a reproducible route, where 2-bromobencil bromide was used as a starting reagent to make it react with a primary amine, in order to obtain the amine precursor. This amino precursor was then reduced with a strong base (terbutyl lithium) followed by a reaction with silicon tetrachloride to obtain the desired product. The following characterization methods have been used Nuclear Magnetic Resonance (RMN), to analyze 1-H, 13-C and 29-Si, and X-Ray Diffraction Technique. The computational theoretical study of the synthetic mechanism has been determined by the Gaussian09 package for Windows trough a precursor amino, at each stage of the synthetic process it has been started from a minimum base sets using the Hartree-Fock theory including different basis sets and finally with functional density theory (DFT), using both restricted and unrestricted methods for electrons. The size of the basis sets were increased from STO-3G to 6-31G at times and some diffusion and polarization functions were also added. At all times, the functional density XB97XD was used, which included dispersion factors due to the polarity of the Lithium atom



# INTRODUCCION

Los compuestos químicos de silicio han llamado la atención a la comunidad científica por varios años ya desde 1989. Los estudios experimentales han ido de la mano con los estudios computacionales con el objeto de extenderlos cuando ellos se encuentran unidos a compuestos que poseen elementos pesados y así entender la química involucrada. Cálculos mecano cuánticos preliminares han sido extremadamente útiles en explicar la química del silicio (1986).

En los últimos años, se ha observado un interés particular en la capacidad del silicio, de extender su estado de oxidación de tetravalente a hexavalente cuando está unido a elementos muy electronegativos, presentando orbitales 3s y 3p energéticamente más estables que el 3d. Esta propiedad ha sido muy aprovechada por varios investigadores para determinar reacciones donde se forman coordinaciones tetravalentes, pentavalentes y hexavalentes, en su mayoría inducidas por nitrógeno, y que han sido complementadas con estudios computacionales.

Al estudiar la hidrosililación inducida mediante el nitrógeno en el compuesto 2-(tert-butil)-1,1-dicloro-2,3-dihidro-1H-benzo[c][1,2] azasilol sintetizado, el litio en la molécula presenta un papel importante ya que hay estudios que proponen que la reacción de intercambio litio-halógeno ocurre a través de cuatro mecanismo posibles. Una propuesta interesante y ligada al presente proyecto es su comportamiento frente al benceno, cuando el litio se encuentra como ion en un estado complejo, esta se posiciona encima del centro del benceno, muy similar al comportamiento que tiene el litio en las baterías.

Tomando como base los estudios previos para elucidar el mecanismo de reacción, las diferentes propuestas del comportamiento de intercambio de litio-halógeno y las reacciones intramoleculares inducidas del nitrógeno y el silicio para la hidrosililación; el presente trabajo de tesis plantea una

descripción detallada de la ruta mecanística que ocurre desde el intercambio litio-halógeno y la hidrosililación inducida por el nitrógeno, a través de una reacción concertada con transferencia de cargas, lo cual computacionalmente se explicará paso a paso lo que ocurre en todo el proceso sintético de la reacción.

# Capítulo 1

## Marco teórico

### 1.1. Química computacional y su alcance

#### 1.1.1. Química computacional

La química computacional es el modelamiento de los fenómenos químicos usando generalmente computadoras como herramientas para generar compuestos químicos. La química computacional simula estructuras químicas y reacciones, basado en parte o totalmente en leyes fundamentales de física. Esto permite a los químicos estudiar los fenómenos químicos con tan solo correr cálculos en las computadoras que ir examinando las reacciones de compuestos experimentalmente. Algunos métodos pueden ser usados para modelar no solo moléculas estables, sino también moléculas inestables y estados de transición. Por lo tanto, la química computacional brinda información acerca de moléculas y reacciones que son imposibles ver a través de la observación experimental. Cabe recalcar que la química computacional es un área sumamente importante y que preferiblemente puede ser complementaria a estudios experimentales, aunque es por si sola es una herramienta de predicción muy poderosa.<sup>1</sup>

#### 1.1.2. Método *Ab initio*

El termino latino *ab initio*, que significa “primeros principios”, indica cálculos apoyados en los principios fundamentales. En general, son métodos que resuelven la ecuación de Schrödinger sin emplear datos experimentales. Estos métodos están basados en las leyes de la mecánica cuántica y valores de las principales constantes físicas, como la constante de Planck.<sup>2</sup>

### **1.1.3. Límites de la teoría Hartree-Fock**

La teoría de Hartree-Fock es muy útil en predicciones en primeras instancias; es decir, en sus inicios como iniciadores de cálculos mucho más elaborados. Aunque, indudablemente también se obtiene estructuras relativamente buenas y frecuencias vibracionales de moléculas estables, así como estados de transición. En resumen, es una buena teoría. Sin embargo, su falta de correlación electrónica lo hace inestable para algunos propósitos. Por ejemplo, es insuficiente para modelar con precisión la energía de las reacciones y el rompimiento de enlaces.

### **1.1.4. Teoría funcional de densidad (DFT)**

La teoría funcional de la densidad (DFT) incluye el efecto de correlación del electrón, el hecho de que los electrones en un sistema molecular reaccionan con otros electrones y tratan de mantenerse fuera del camino el uno al otro.

La funcional de densidad se pueden utilizar para calcular estas energías difíciles de intercambio y correlación a bajo costo computacional. La energía total electrónica se divide en varios componentes que se calculan por separado; la energía cinética, la interacción electrón-nuclear, la repulsión de coulomb y un término de correlación de intercambio que explica el resto de la interacción electrón-electrón. Una gran variedad de funcionales ha sido definida, pero la más popular de estas son las híbridas, las cuales están compuestas por tres parámetros, llamados de Becke's, se obtienen buenos rendimientos de estructuras y muy buenas propiedades termoquímicas. Entre ellas, encontramos la b3lyp. Esta función híbrida está disponible en Gaussian09® usando la palabra clave B3YLP.<sup>3</sup>

En definitiva, utilizando el lenguaje DFT es posible definir de forma rigurosa y cuantificar conceptos clásicos muy ligados a la estructura y reactividad química como son el potencial químico, la dureza y las funciones de Fukui.

#### **1.1.5. Ventajas y desventajas de la teoría del funcional de la densidad (DFT)**

Como ventajas principales que ofrece el método DFT, se puede enumerar: 1) bajo costo computacional; 2) buena geometría estructural y propiedades termoquímicas como momentos dipolares, frecuencias vibracionales, estimación termoquímica y barreras de reacción; 3) DFT proporciona excelentes resultados para moléculas tradicionalmente mal descrita a nivel HF, siendo el método más utilizado en la actualidad para tratar sistemas organometálicos y bioinorgánicos.

Como desventajas remarcables del método DFT, se puede enumerar: 1) puede fallar de manera inesperada; 2) no hay forma sistemática de mejorar resultados; 3) trata de forma incorrecta los sistemas con un único electrón (dado que la energía de correlación-intercambio es diferente de cero); 4) tampoco hay demasiada experiencia en el tratamiento de estados excitados y estados claramente multideterminantes.<sup>4</sup>

#### **1.1.6. Conjunto de bases**

Un conjunto de bases es la descripción matemática de los orbitales dentro de un sistema utilizado para realizar el cálculo teórico. Una base más amplia establece una aproximación más precisa de los orbitales al imponer menos restricciones en la ubicación de los electrones en el espacio. Viendo desde otro aspecto, la verdadera mecánica cuántica establece que los electrones tienen una probabilidad finita de existir

en cualquier parte del espacio; por lo que el límite de este finito es la correspondiente expansión del conjunto de bases.

Las funciones centradas en el átomo que se usan para describir los orbitales atómicos son conocidas como “funciones de bases” y forman colectivamente un “conjunto de bases”. Los conjuntos de bases más grandes brindan una mejor aproximación a los orbitales atómicos, ya que imponen menos restricciones de función de onda., pero también atraen un mayor costo computacional.

Estos tipos de funciones de base representan funciones tipo Slater que a su vez son calculadas o expresadas en combinaciones de funciones tipo gaussianas GTOs, donde los exponentes de la función base no varían y, por lo tanto, los orbitales tienen un tamaño fijo y no pueden expandirse ni contraerse. La representación orbital atómico más simple posible es llamado como conjunto de bases mínima, que contienen una función de base por cada orbital atómico ocupado, por ejemplo, el H y He que poseen 1 función (1s). Las funciones siempre se agregan en capas, y una capa consiste en tres funciones gaussianas. El conjunto de base STO-3G es un conjunto de base mínima donde cada orbital atómico está comprendido por tres gaussianas.<sup>5</sup>

El conjunto de base STO-6G es un conjunto de base mínima donde cada orbital atómico está comprendida por seis gaussianas. En nuestro caso, se usaron también funciones dobles; es decir, se duplica las funciones de la capa de valencia, en combinaciones de 2 y 1 o 3 y 1, pero se dejan 3 o 6 suma de funcionas gaussianas para representar a los electrones fuera de la capa de valencia, allí tenemos las 3-21G y las 6-31G, respectivamente. Algunos átomos se les pueden definir funciones también de

polarización para los átomos de hidrógeno que son importantes en este estudio y funciones de difusión para aumentar su tamaño, ellas son las 6-31(d,p) y 6-31+(d,p). La Tabla 1, se resumen el conjunto base disponibles por el tipo de átomos en la tabla periódica de los elementos.

Tabla 1. *Resumen de los conjuntos bases más utilizados.*<sup>6</sup>

Conjunto Base	Descripción	# de Funciones de Base		Tipo de Función
		1ª Fila de átomos	Átomos de hidrógeno	
STO-3G [H-Xe]	Conjunto base mínima: es más usada para resultados cualitativos en sistemas grandes.	5	1	6D
3-21G [H-Xe]	Valencia Separada: 2 conjuntos en la región de valencia dan una representación más exacta en la representación de orbitales.	9	2	6D
6-31G(d) [H-Cl]	Función que adiciona polarización a átomos pesados: utilizada en sistemas medios/grandes.	15	2	6D7F
6-31G(d,p) [H-Cl]	Función que adiciona polarización a los hidrógenos: usadas cuando los sitios de interés son hidrógenos (Energías de Enlace).	15	5	6D7F
6-31+G(d) [H-Cl]	Adición de funciones difusas: para sistemas con pares libres, aniones y estados excitados.	19	2	6D7F
6-31+G(d,p) [H-Cl]	Adiciona funciones p a los hidrógenos.	19	5	6D7F
6-311+G(d,p) [H-Br]	Triple zeta: adiciona funciones de valencia extra (3 tamaños de funciones s y p). Pueden ser adicionadas a átomos de hidrógeno vía un segundo +.	22	6	5D7F
6-311+G(2df,p) [H-Br]	Coloca funciones 2d y 1f para átomos pesados y una función 2p para átomos de hidrógeno.	34	9	5D7F
6-311++G(3df,2pd) [H-Br]	Coloca funciones 3d y 1 f para átomos pesados. Funciones 2p y 1d para hidrógenos, al igual, funciones difusas para ambos.	39	15	5D7F

### 1.1.7. Optimizaciones geométricas

Las optimizaciones geométricas son cálculos realizados para investigar la mejor estructura geométrica que pueda tener el sistema molecular, de este modo los cambios estructurales dentro de la molécula usualmente producen diferentes energías y propiedades. El hecho de que la energía de un sistema molecular varíe con pequeños cambios en su estructura es debido a la superficie de energía potencial. La superficie de

energía potencial es una relación matemática entre la estructura molecular y la energía resultante.

Las optimizaciones geométricas por lo general intentan ubicar los mínimos en la superficie de energía potencial, prediciendo así las estructuras de equilibrio. Esto empieza en la estructura molecular especificada como su entrada, y avanza a lo largo de la superficie de energía potencial. El software Gaussian09® calcula la energía y la gradiente a un punto, y luego determina que tan lejos y en qué dirección realizar el siguiente paso, y este paso se completa cuando la optimización converge. El keyword “Opt” se usa en la sección de ruta del programa y solicita una optimización de la geometría, utilizando el conjunto de bases y nivel de teoría especificado por otras claves.<sup>6</sup>

#### **1.1.8. Estructuras de estados de transición**

La optimización de estructuras se puede utilizar para ubicar estructuras de transición, así como estructuras de estados fundamentales, ya que ambas corresponden al punto estacionario en la superficie de energía potencial. Sin embargo, encontrar una estructura de transición deseada directamente especificando suposición razonable para su geometría puede ser complicado.

Gaussian09® incluye una opción automática para generar una estructura para una optimización del estado de transición basada en los reactivos y productos que conecta la estructura de estado de transición, conocido como el método STQ2, pero si desea incluir el estado de transición, luego se utiliza el QST3.<sup>7</sup>



### 1.1.9. Sistemas de capa abierta y capa cerrada

A pesar de no ser estrictamente un modelo químico, hay un tercer componente en cada cálculo gaussiano que involucra el giro o espín electrónico de los electrones, realizando el modelo de capa abierta o cerrada, refiriéndose a las opciones de cálculos “unrestricted” o “restricted”, respectivamente. Sistema de capa cerrada mantiene a cada par de electrones en un solo orbital, mientras que los de capa abierta usa orbitales espaciales con separación de electrones con rotación hacia arriba y hacia abajo, respectivamente, esto se observa en la Figura 1.

Para los sistemas de capa cerrada, que tienen un número par de electrones divididos en pares de spin opuesto, un modelo de spin “restricted” es el método predeterminado por Gaussian09®. En otras palabras, los cálculos de capa cerrada utilizan orbitales doblemente ocupados, cada uno con dos electrones de espín opuesto.<sup>5</sup>

Los sistemas de capa abierta son, por ejemplo, aquellos con números desiguales de electrones de giro hacia arriba y abajo, generalmente modelados por un modelo de giro “unrestricted”. En nuestro estudio, en el caso de transferencia de carga como lo hace el litio con el benceno y otras cadenas, que contienen dobles enlaces. Este método es indispensable para asegurar convergencia en el cálculo de auto consistencia.

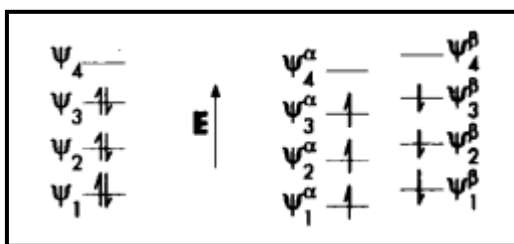


Figura 1. Sistema de capa abierta y cerrada respectivamente.<sup>5</sup>

Los cálculos “unrestricted” son necesarios para sistemas con electrones desapareados incluyendo moléculas con extraños números de electrones como iones, estados excitados, otros sistemas con una estructura electrónica inusual.

#### 1.1.10. Índices de Fukui mediante software (UCA-FUKUI)

El software UCA-FUKUI facilita el estudio teórico de la reactividad química. Este programa permite calcular parámetros globales como dureza, suavidad, índice de electrofilicidad (filicidad) y funciones condensadas de Fukui, y también parámetros locales de las funciones condensadas. En la Figura 2 se observan parámetros necesarios para realizar el cálculo, estos datos son obtenidos mediante el Gaussian 09® haciendo estudios NBO con el keyword pop=nbo, e ingresando las estructuras moleculares optimizadas en formato \*.fch y como salida el formato \*.log.

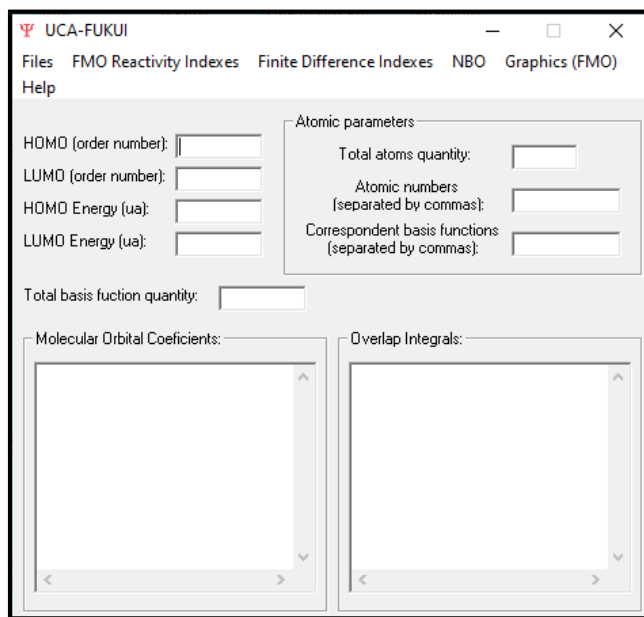


Figura 2. Interfaz del software UCA-FUKUI

Para su mejor entendimiento, la Figura 3 muestra el esquema de cómo se debe trabajar usando el software UCA-FUKUI. El análisis mediante este software se ha extendido a un conjunto de ligandos de importancia en química de coordinación, donde sus resultados se comparan con el cálculo exacto<sup>8</sup>.

La función Fukui representa la respuesta del potencial químico de un sistema a un cambio en el potencial externo. Como el potencial químico es una medida de la fuerza intrínseca ácida o base, la suavidad local incorporada en la reactividad global<sup>9</sup>, ambos parámetros proporcionan un par de índices para demostrar los sitios específicos de interacción entre dos reactivos. Debido a la discontinuidad de electrones con respecto al número de electrones, la aproximación por diferencias finitas conduce a tres tipos de funciones de Fukui, calculadas por la siguiente ecuación:

$$f^+(r) = \rho_{N0+1}(r) - \rho_{N0}(r) , \text{ para ataques nucleofílicos.}$$

$$f^-(r) = \rho_{N0}(r) - \rho_{N0-1}(r) , \text{ para ataques electrofílicos.}$$

$$f^0(r) = \frac{1}{2}(\rho_{N0+1}(r) - \rho_{N0-1}(r)) , \text{ para ataques radical (neutros).}$$

En resumen, las funciones positivas de Fukui en los átomos nos proporcionarán información de los posibles ataques nucleofílicos en el que se mide por el cambio de densidad de electrones después de la adición de un electrón, las negativas, por su parte, nos indican los posibles ataques electrofílicos en el que se mide por el cambio de densidad de electrones al retirar un electrón. Por último, los valores de las funciones neutras representarán sitios de ataques de radicales donde se aproxima como el promedio de ambos términos anteriores, todo esto se encuentra resumido en la Figura 3.<sup>8</sup>

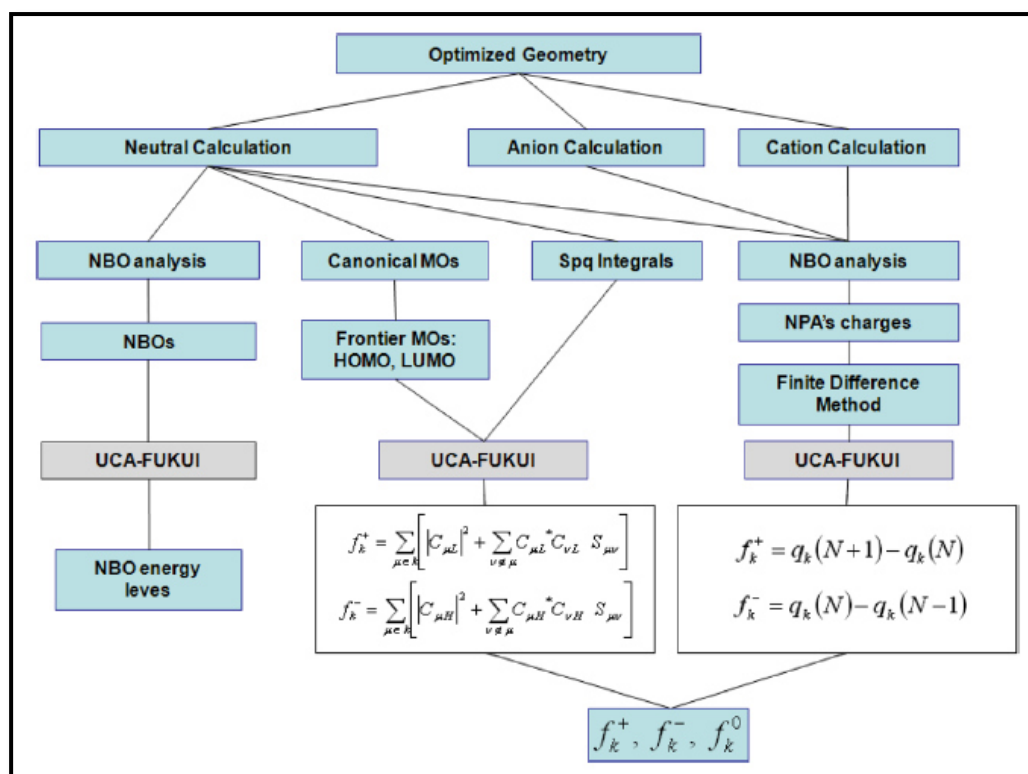


Figura 3. Esquema para realizar estudios en UCA-FUKUI<sup>8</sup>

## 1.2. Química del Silicio

### 1.2.1. Propiedades químicas del silicio

Tomando como referencia al carbono que utiliza cuatro orbitales  $sp^3$  dirigidos hacia las esquinas de un tetraedro en su estado usual de cuatro enlaces covalentes, el átomo de carbono está saturado electrónicamente y no puede coordinarse como un receptor o donante de electrones. En su contraparte, el elemento silicio tiene nueve orbitales de la capa M disponibles para unión, la tetravalencia juega un papel importante en la química del silicio. Esto se debe a que los orbitales 3s y 3p son energéticamente más estables que el 3d, y la hibridación  $3sp^3$  conduce al mismo resultado que  $2sp^3$  para el caso del carbono. Sin embargo, ahora se reconoce bastante bien que el silicio utiliza algunos de sus cinco orbitales 3d en algunos de sus compuestos e intermedios de reacción. Además, otra

diferencia es que el radio covalente del silicio es mucho más grande que el del carbono y los enlaces covalentes con otros átomos son más largos que en el caso del carbono. Esto explica que en el silicio sea estéricamente capaz de tener un número de coordinación más elevado como como 5, 6 o incluso 7.

El número de coordinación del silicio se eleva por encima de cuatro solo cuando está unido a elementos altamente electronegativos como flúor, cloro, oxígeno o nitrógeno. En consecuencia, los enlaces entre el silicio y estos elementos tienen un carácter iónico considerable. Además, aunque el silicio posee cinco orbitales 3d, su covalencia, no parece superar las seis, presumiblemente debido a limitaciones estéricas. Un ejemplo bien conocido de la excitación de la capa de valencia de silicio de la hibridación de  $3sp^3$  a  $3sp^3d^2$  que se encuentra en el ion fluorosilicato  $\text{SiF}_6^-$ , en donde se tiene una disposición octaédrica de flúor alrededor del silicio.

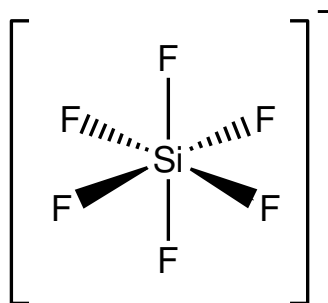


Figura 4. Estructura del ion fluorosilicato  $\text{SiF}_6^-$

El átomo de nitrógeno en las aminas terciarias es un mejor donante de electrones que el átomo de oxígeno en los éteres, por lo tanto, no es de sorprenderse que se haya podido demostrar un complejo de trimetilamina de tetracloruro de silicio.<sup>10</sup>

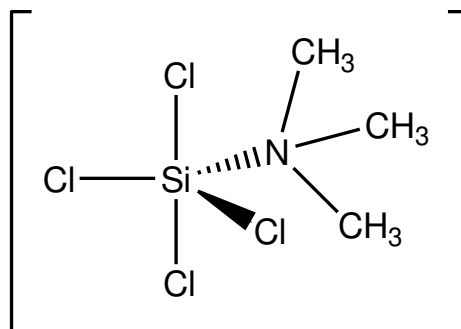


Figura 5. Estructura del complejo de trimetilamina de tetracloruro de silicio.<sup>10</sup>

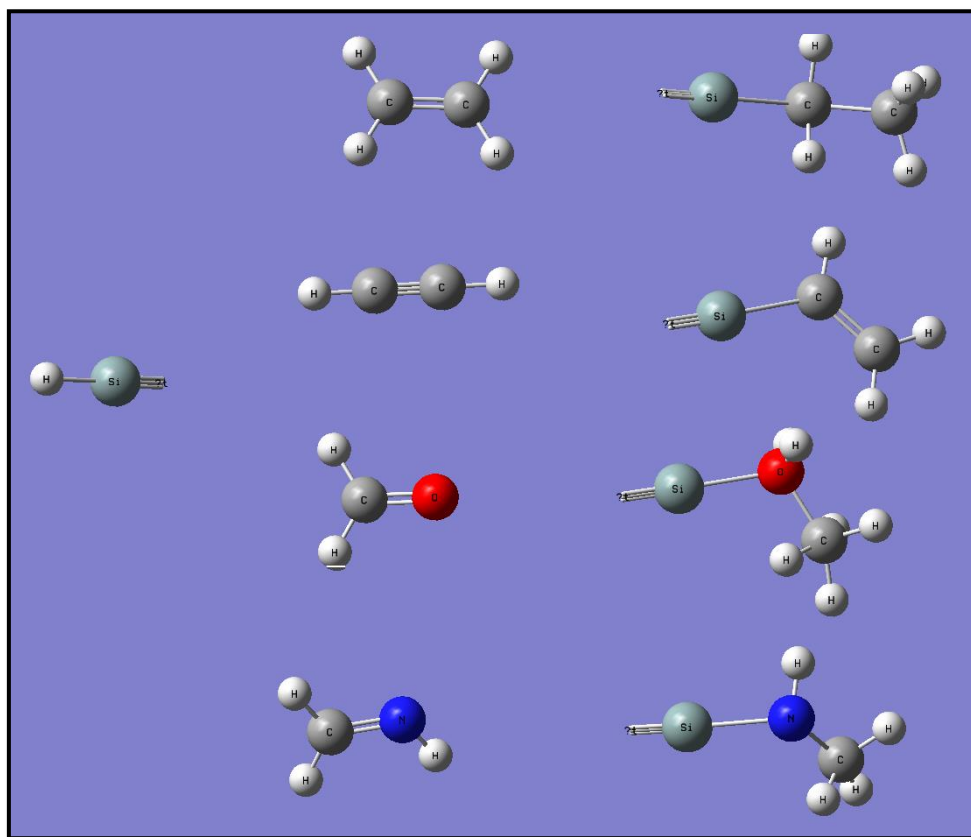
Desde el punto de vista de la electronegatividad, esto es inusual, ya que la situación de una parte de una molécula por un grupo menos electronegativo debería disminuir el poder del aceptor. Sin embargo, el cloro tenderá a contrarrestar el efecto de electronegatividad, y en esta serie de complejos los efectos estéricos son aparentemente predominantes. Existe otro factor que puede hacer que los cloro silanos sean mejores aceptores que el tetracloruro de silicio. Los d-orbitales del silicio ya pueden estar involucrados en la formación de enlaces en el propio tetracloruro de silicio, lo que debilita el poder aceptor.

Parece probable que los electrones asociados con un anillo de benceno puedan llenar parcialmente los orbitales d del silicio en la forma de enlace  $\pi$ . Esto es especialmente probable si los grupos donadores de electrones están en posiciones orto o para con respecto al átomo de silicio unido al sistema aromático.<sup>11</sup>

### 1.2.2. Hidrosililación

Una de las principales aplicaciones de los compuestos que contienen silicio han sido las reacciones de hidrosililación. El término “Hidrosililación” es usado para describir, en general, una reacción de adición de hidrosilanos (Si-H) en enlaces insaturados.

Para una mejor referencia, es también conocido que en una reducción catalítica de compuestos carbonílicos se forma con mayor frecuencia usando hidrogenación con hidrogeno molecular, o vía trans para hidrogenación en acido fórmico. Una alternativa para estos métodos en el uso del protocolo combinado de hidrosililación/hidrolisis. Entre otros sistemas de reducción catalítica, este ofrece un numero de ventajas, donde los problemas de seguridad son los más importantes. <sup>12</sup>



*Figura 6. Ejemplos de reacción por hidrosililación*

### 1.2.3. Catalizadores para la hidrosililación

Los reactivos de silano utilizados en las hidrosilaciones a menudo son estables y pueden activarse fácilmente mediante diferentes clases de catalizadores. En particular,

la hidrosililación catalizada por metales de transición de aldehídos y cetonas, seguida de hidrólisis de los silil éteres formados inicialmente, es un protocolo conveniente para la generación selectiva de alcoholes primarios y secundarios, los catalizadores metálicos son habitualmente inadecuados para esta reacción particular. Por ejemplo, en las "hidrosililaciones de carbonilo" en sus primeros inicios se utilizaban catalizadores con metales de transición como titanio, zirconio, cobre y zinc. El principal inconveniente, sin embargo, en este tipo transformaciones catalizadas por metales de transición era la toxicidad inherente asociada con varios de los metales, particularmente cuando se aplican en la producción de productos farmacéuticos.

El ácido cloroplatínico  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , es por lejos el catalizador más usado y eficiente, particularmente para la hidrosililación de una variedad de sustratos olefínicos. La hidrosililación de n-alquenos que tienen doble enlace (Figura 7) procede con una notable isomerización para dar un isómero sílilo terminal como producto predominante.<sup>13</sup>

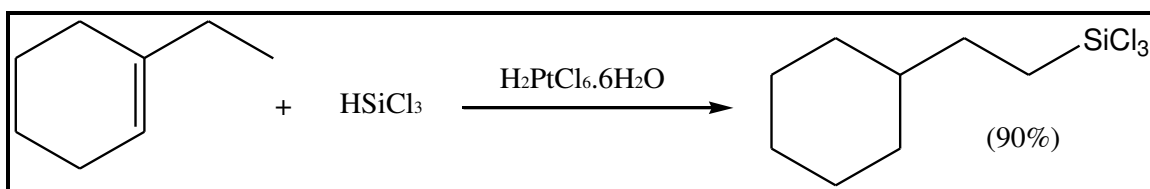


Figura 7. Reacción de hidrosililación usando tetracloro silano y catalizador  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <sup>13</sup>

Como un caso excepcional, el diclorosilano se une internamente a las olefinas sin isomerización (Figura 8).



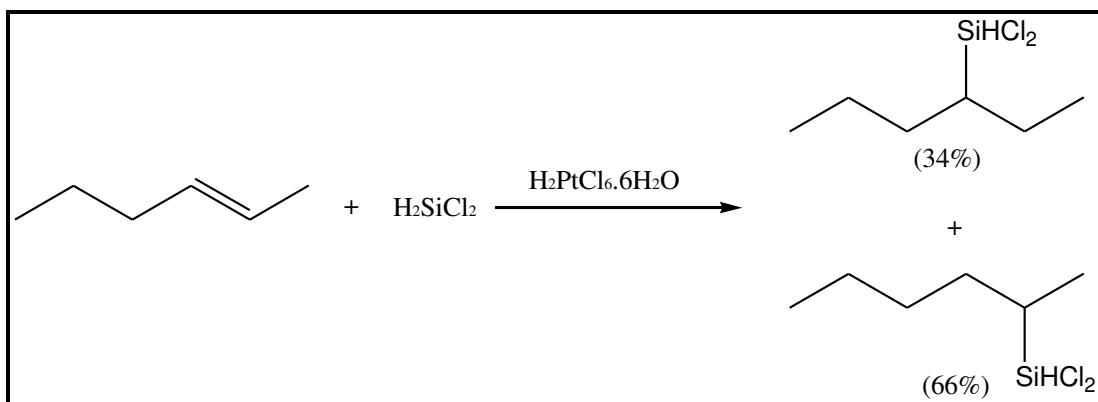


Figura 8. Reacción de hidrosililación usando diclorosilano y catalizador  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  <sup>13</sup>

En algunos casos, la hidrosililación se ve obstaculizada por varias reacciones secundarias. Ejemplo, en la Figura 9, se observa cómo el cloruro de alilo se puede hidrosililar, pero la reducción también produce propeno como un sub-producto final.

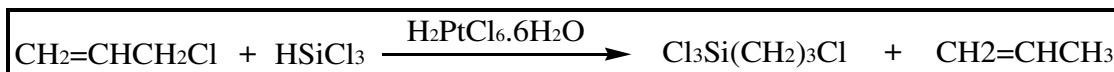


Figura 9. Ejemplo de reacción de hidrosililación obstaculizada <sup>13</sup>

### 1.3. Mecanismo del proceso sintético y caracterización

#### 1.3.1. Mecanismos de hidrosililación

El mecanismo de reacción generalmente aceptado en un proceso de hidrosililación catalítica incluye la adición oxidativa de un enlace de hidrógeno de silicio a un complejo metálico como uno de los pasos esenciales en la hidrosililación; ya que, en este paso tendría lugar la activación del hidrosilano por el catalizador. Por lo tanto, muchos iones y complejos de metales de transición muestran actividad catalítica, especialmente metales del Grupo VIII con estados bajos de oxidación, cuando contienen ligandos  $\pi$ -ácidos, como el monóxido de carbono, fosfinas terciarias u olefinas. La Figura 10,

muestra la secuencia típica de reacciones de hidrosililación catalizada por complejos con metales ( $d^8$ ) según el mecanismo propuesto por Chalk-Harrod<sup>14</sup>:

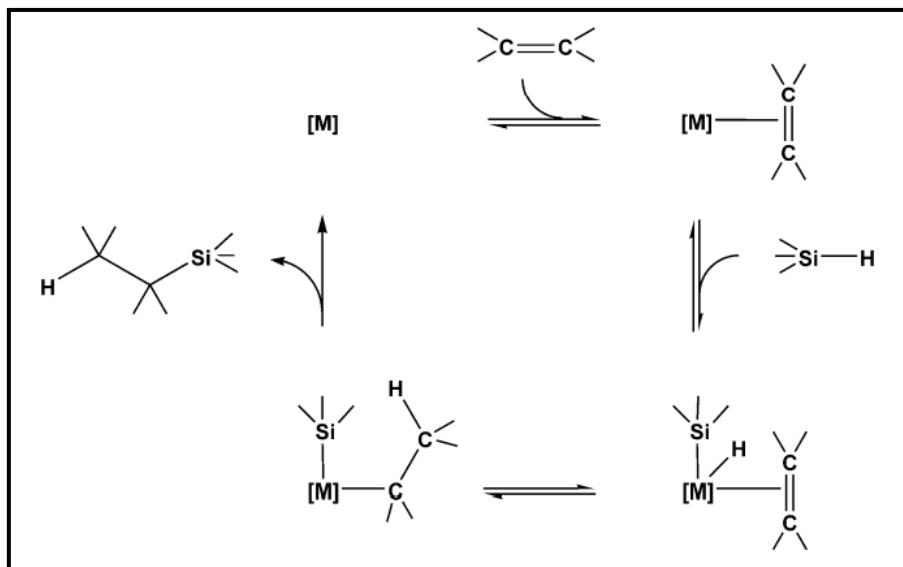


Figura 10. Mecanismo clásico Chalk-Harrod para la hidrosililación de olefinas<sup>14</sup>

### 1.3.2. Reacción intramolecular $N \rightarrow Si$

En contraste con la hidrosililación catalítica de estirenos o estructuras de doble enlace. También es posible una migración intramolecular de hidrogeno unida a silicio a través de un salto de un hidruro 1,3. Se sabe que la nucleofilicidad del hidruro de hidrosilanos altamente coordinados reduce los compuestos de carbonilo sin la intervención de un catalizador de metal de transición. Se espera que dicho hidrosilano sea eficaz en la reducción de varios componentes unidos de forma eficiente. En el presente trabajo, los cálculos teóricos y mecanismos planteados apuntan a que debe existir una reducción de un grupo imino,  $-C = N-$ , a través de una hidrosililación intramolecular.<sup>12</sup>

Un mecanismo posible de una hidrosililación puede ser explicado de la misma manera como se plantea en Figura 11, en la cual el silicio hipervalente es capaz de donar el hidruro para general como producto final un alcohol., una vez que se activado.

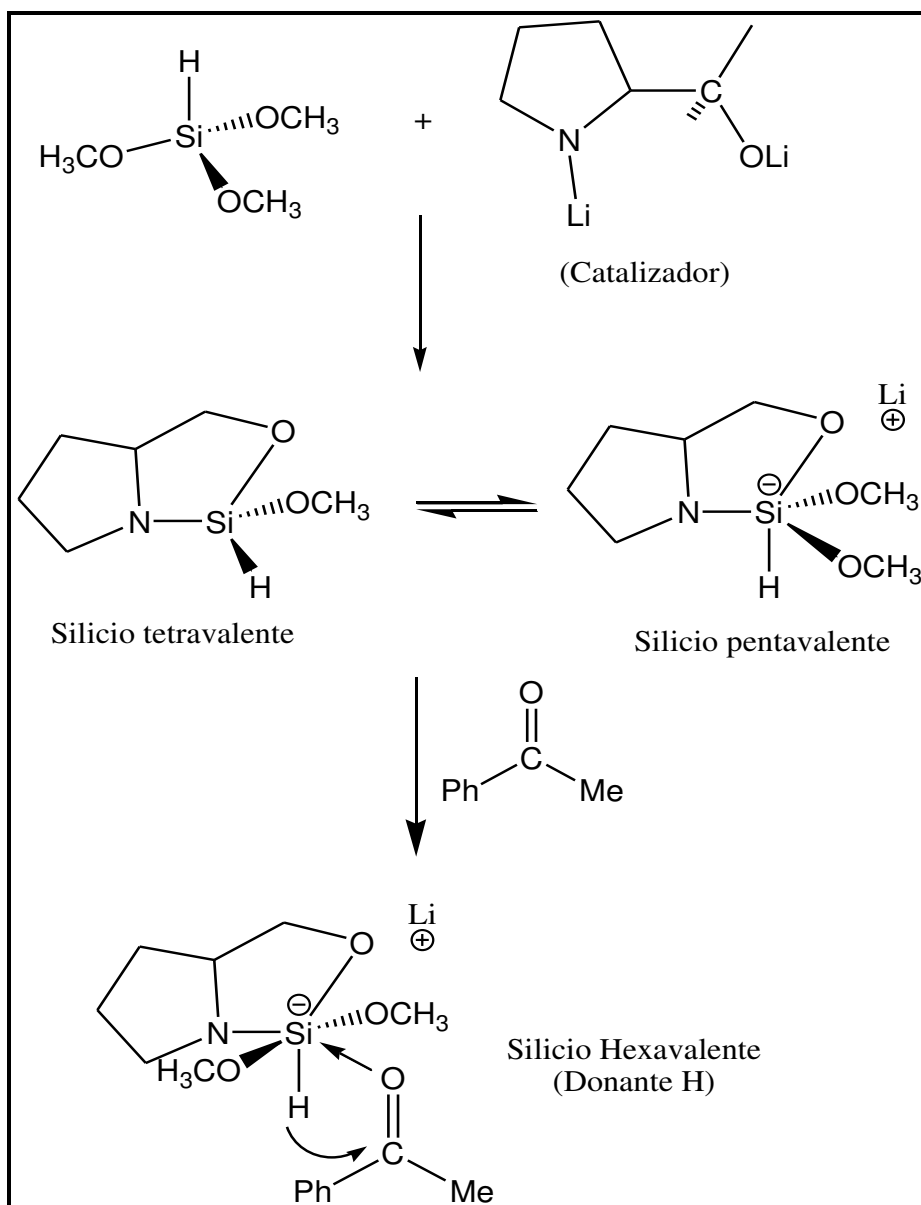


Figura 11. Mecanismo posible de una hidrosililación como silicio hipervalente

Algunos hidrosilanos pentacoordinados neutros se han encontrados que reaccionan fácilmente con alcoholes, ácidos carbonílicos, e incluso agua en ausencia de un catalizador y produce hidrogeno gaseoso.<sup>15</sup>

Sin embargo, los hidrosilanos tetracoordinados reaccionan con ellos muy lentamente, incluso en condiciones de reacción extrema. En la Figura 12, la imina de la fosfina experimenta una reducción debido a migración del hidruro inducida por la hipervalencia del átomo de Si al producirse la conexión intramolecular de N → Si. Esta demostración se basa en trabajos de investigación en los que se han utilizado algunas imidas de fosfina como ligando quelante para varios complejos de metales de transición.<sup>16</sup>

Naokazu, Kano y colaboradores<sup>17</sup>, propusieron el siguiente mecanismo de reacción:

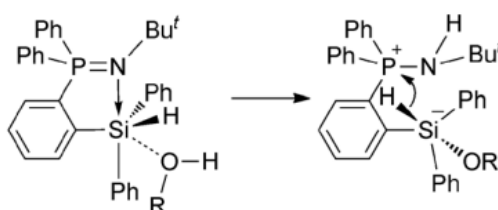


Figura 12. Proceso de hidrosililación intramolecular inducida por el nitrógeno<sup>17</sup>.

Obteniendo como producto final:

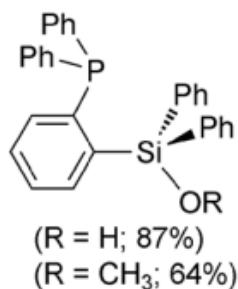


Figura 13. Producto final de la hidrosililación intramolecular al eliminar terbutilamina en el estudio de Naokazu<sup>17</sup>.

Basado en el anterior mecanismo de silicio pentacoordinado, ha sugerido que durante el proceso de coordinación intramolecular de N-Si, debe existir una transferencia de protones al nitrógeno vecino, a través de un estado de transición intermedio, objeto de estudio de este trabajo de investigación, de tal manera que conduzca a los productos finales.

### 1.3.3. Reacción de intercambio Bromo-Litio

La reacción de intercambio litio-halógeno es el método principal para la preparación de una gran variedad de compuestos organolitio y se entienden mucho mejor como está descrito a través de los cuatro mecanismos propuestos, que se muestran en la Figura 14.

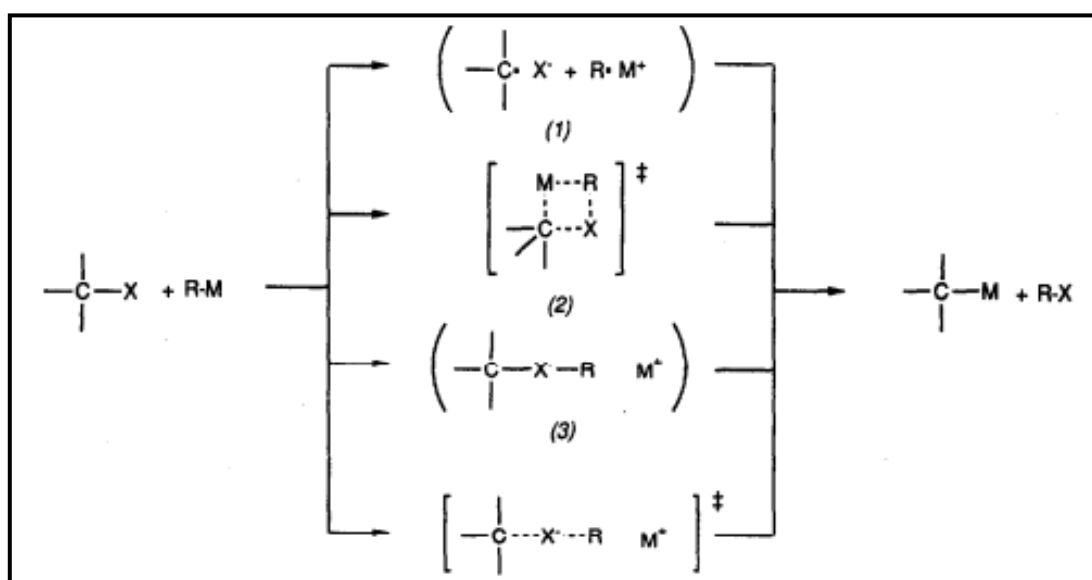
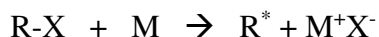


Figura 14. Mecanismos propuestos para el intercambio halógeno-litio<sup>18</sup>.

El primer mecanismo, un proceso por etapas, se produce por la transferencia de un solo electrón (SET, de sus siglas en inglés Singlet Electron Transferency), similar a un tipo de mecanismo propuesto por Wurtz; el segundo, un procedimiento concertado

centrado molecular sin ninguna formación radical; el tercero, la formación de un complejo intermedio 10-x-2, y el cuarto a través de un mecanismo SN2 que involucra un estado de transición lineal geométricamente restringido<sup>18</sup>.

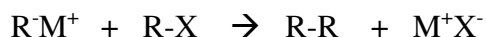
El mecanismo de Wurtz consiste en un intercambio halógeno-metal que involucra una especie radical R\* de la siguiente manera:



Es decir, un electrón del metal se transfiere al halógeno para producir un haluro metálico y un radical alquilo. El radical alquilo luego acepta otro electrón de otro metal para formar un anión alquilo.



El anión alquilo desplaza el haluro a través de la reacción SN2



La falta de precisión en elucidar un mecanismo para este tipo de reacción de intercambio nos generó un verdadero reto. En este trabajo de investigación se realizó una propuesta para atacar mecanismos de estos tipos.

#### **1.4.Caracterización**

Cada etapa experimental fue seguida a través de resonancia magnética nuclear de H, C y Si. Y para la molécula final se usó la difracción de Rayos X.

### 1.4.1. Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de Rayos-X se produce por una radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda. La información obtenida a través de esta técnica ha contribuido gradualmente a develar la estructura de moléculas complicadas.

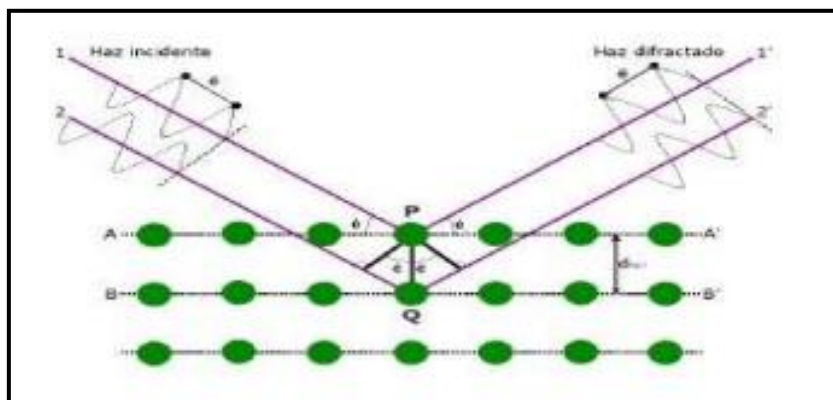


Figura 15. Los Rayos X son reflejados por planos paralelos de átomos de un cristal

En la Figura 15, un cristal sencillo se muestra como un conjunto de átomos arreglados de manera regularmente cúbica, y separados entre sí por una distancia  $d$ . Cuando un haz de Rayos X incide sobre el cristal a un ángulo  $\theta$  con respecto a la superficie, los dos rayos mostrados se reflejan en dos planos adyacentes de átomos. Los dos rayos interferirán constructivamente si la distancia extra que recoge el primer rayo es mayor al segundo rayo, en un múltiplo entero de longitud de onda, la interferencia constructiva se presenta cuando:

$$n\lambda = 2d * \text{sen}(\theta)$$

A esta ecuación se le conoce como condición de Bragg. Si se conoce la longitud de onda del Rayo X, se mide el ángulo  $\theta$ , se puede obtener la distancia de separación  $d$ .

En otras palabras, la ley de Bragg relaciona la longitud de onda de los Rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad<sup>19</sup>.

#### 1.4.2. Resonancia Magnética Nuclear

Esta técnica espectroscopia puede utilizarse solo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos). Esto por ejemplo, son los átomos  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ , entre otros. Estos núcleos son magnéticamente activos, es decir poseen espín, igual que los electrones, ya que los núcleos poseen carga positiva y poseen un movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como si fueran pequeños imanes.

En ausencia de campo magnético, los espines se orientan al azar. Sin embargo, cuando una muestra se coloca en campo magnético, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo en un estado de mínima energía denominado estado de espín  $\alpha$ , mientras que los espines de carga negativa se orientan en dirección opuesta al campo magnético denominado estado de espín  $\beta$ <sup>20</sup>, Figura 16.

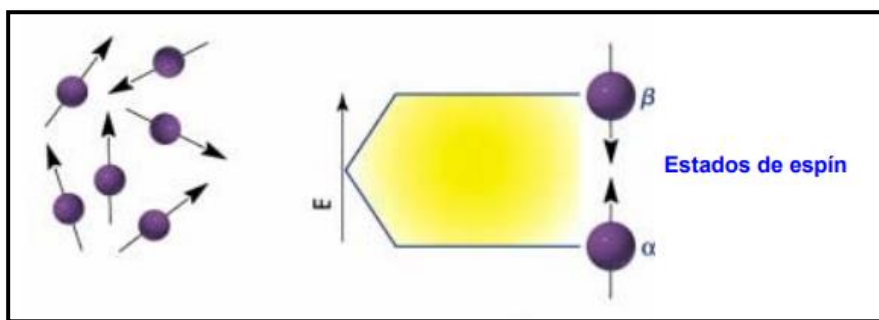


Figura 16. Orientación de espines  $\alpha$  y  $\beta$  al someterse a un campo magnético.



La diferencia de energía entre los estados de espín  $\alpha$  y  $\beta$ , depende de la fuerza del campo magnético aplicado  $H_0$ . Cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia energética habrá entre los dos estados de espín.

Cuando una muestra de compuesto orgánico es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiación, los núcleos en el estado de espín  $\alpha$  son promovidos al estado de espín  $\beta$ . Esta radiación se encuentra en la región de las radiofrecuencias (Rf) del espectro electromagnético por eso se le denomina radiación Rf. Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía ( $\Delta E$ ) entre los estados de espín  $\alpha$  y  $\beta$ . El espectrómetro detecta estas señales y las registra como una gráfica de frecuencias frente a intensidad, que es el llamado espectro de RMN.

### **1.5. Antecedentes**

Se han sintetizado durante varios años una gran variedad de silanos tetra, penta y hexacoordinados mediante modelos de rutas sintéticas características y, actualmente, aun se siguen realizando estudios sobre estas moléculas. Por lo cual como antecedentes importantes que ayudaron a la elección de la ruta sintética y además de conocer la estabilidad y comportamiento de esta, se puede mencionar los siguientes artículos científicos:

Estudios de Weinmann, M. [21] y colaboradores, estudiaron la síntesis y comportamiento de la reacción de clorosilanos pentacoordinados donde el átomo de silicio central presentaba una distorsión esencialmente como una esfera de coordinación trigonal-bipiramidal, con la posición axial ocupada por el átomo donador de nitrógeno y un ligando de cloro cuando el silicio se coordinaba con dos cloruros y dos enlaces silicio-carbono y un amino-carbono. Esta síntesis se

logró haciendo reaccionar equimolarmente entre  $\text{LiC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  con un clorosilano apropiado.

Bäumer U. [22] sintetizó un silano intramolecular pentacoordinado estabilizado un nitrógeno donador, donde fue preparado por reacciones entre el (diclorometil) oligosilanos con 2,6-bis(dimetilaminometil) fenil litio en relación molar de 1:2 obteniendo rendimientos aceptables de 78% presentando estabilidad a temperatura ambiente.

Novák, M. [23] y colaboradores sintetizaron un ciclo amino silano tetrasustituido mediante el tratamiento de  $\{2\text{-}[\text{CH}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-iPr}_2)]\text{C}_6\text{H}_4\}\text{Li}$  con  $\text{Ph}_3\text{SiH}$  a  $-70^\circ\text{C}$ , donde al pasar las horas ocurre una coordinación intramolecular debido a una hidrosilación inducida por N-Si obteniéndose en forma de cristales.

Investigaciones de Auner, N. [24] y colaboradores sintetizaron un ciclo amino silano diclorado hexasustituido intramolecularmente partiendo de la reacción de  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{SiCl}_2$  con  $\text{HCl}$  y debido a la idoneidad principal de los sustituyentes bencilamino enlazados con silicio ocurre una coordinación intramolecular N-Si formando al producto deseado en cristales en forma de agujas incoloras.

Breliere, C., [25] sintetizaron sales de potasio 18-corona-6 estables de tetrafluorosilicatos hexacoordinados a partir de trifluorosilanos pentacoordinados por reacción con  $\text{KF}$  y 18-corona-6. La estructura cristalina obtenida del compuesto presenta una geometría octaédrica ligeramente distorsionada, y el enlace coordinado de Si-N es más corto en el complejo hexacoordinado que en el pentacoordinado.

Investigaciones de Carré, F. H. [26], [36], [37] y colaboradores, se basaron en la síntesis y caracterización por difracción de Rayos x de aminoarilsilanos bicíclicos penta y

hexacoordinados intramolecularmente en una serie de Dibencil(1,5)azasilocines, y en el estudio de su comportamiento, estructura y estabilidad.

Mercado, R. M. L. [27], Brelière, C. [28] y Carré, F. [29] en sus Investigaciones sintetizaron una serie de diciclo amino sililenos pentacoordinados y hexacoordinados mediante interacciones intramoleculares tipo N-Si mediante el uso de una serie de reactivos orgánicos e inorgánicos sin presencia en el uso de bases reductoras fuertes, donde en todos los casos se obtuvieron cristales que fueron analizados mediante difracción de Rayos x.

Los resultados de las investigaciones de Mickoleit, M. [30], [35] se basó en la síntesis de ciclo aril amino silanos pentacoordinados, partiendo de reacciones entre un tetrahalosilano y un compuesto organolitio, esta reacción forma dos productos debido a que los silanos son compuestos extremadamente lábiles el cual en ausencia de agentes de retención usualmente puede inclinarse hacia la dimerización u oligomerización..

Weinmann, M. [31] y colaboradores trabajaron en el estudio de las reacciones de los compuestos de hidruro de silicio hipervalente, específicamente en reacciones con alcoholes obteniendo una sustitución nucleofílica, y reacciones de hidrosilación debido a la alta reactividad de los silanos pentacoordinados.

La investigación de Lang, H. [32] describe un método eficiente para la síntesis del 1-metalal-2-sila-1,3-dieno a través de coordinaciones inter e intramolecular por la estabilización de un donador (N-Si)

Los estudios de Tokoro, Y. [33] se basaron en las reacciones de 10-benzo[h]quinolilitio con una serie de organosilanos que permitieron la formación de complejos pentacoordinados neutros, donde se obtuvieron cristales con las características de que el silicio central podía

adoptar una geometría trigonal-bipiramidal o una pseudo-trigonal-bipiramidal. Además, los rendimientos obtenidos en las diversas pruebas en general eran mayores al 50%.

Probst, R. [34] y Chuit, C. [40] estudiaron la estabilización de la base intramolecular reversible de un átomo de silicio de alta coordinación en el complejo de silanodiil concluyendo que es posible la estabilización por la coordinación intramolecular de un sustituyente naftilamino y silicio pudiendo formar especies zwitterionicas.

Belzner, J. [38] sintetizó trifalato de bis [2-((dimetilamino)metil)fenil]sililo y trifalato de [2((dimetilamino)metil)fenil]fenilsililo haciendo el tratamiento de reacción de dihidrosilanos con trifalato de trimetilsililo obteniendo rendimientos excelentes, donde el silicio se encuentra como un centro catiónico pentacoordinado.

Investigaciones de Chauhan, B. P. [39] y colaboradores sintetizaron una serie de sililenos ligados con complejos de metal de transición mediante acción fotoquímica directa, donde además estudiaron el comportamiento de reacción de estos con alcoholes, difenilacetileno, 2,3-dimetilbutadiene y DMI.

## Capítulo 2

### Objetivos

Los principales objetivos del presente trabajo son:

#### **OBJETIVO GENERAL:**

- Estudiar computacionalmente el proceso mecanístico de la hidrosililación autocatalizada inducida por el nitrógeno en la síntesis del 2-(tert-butil)-1,1-dicloro-2,3-dihidro-1H-benzo[c][1,2]azasilol

#### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS:**

- Proponer el proceso mecanístico determinante soportado por investigaciones anteriores.
- Proponer un modelo de ruta sintética reproducible para la síntesis del 2-(tert-butil)-1,1-dicloro-2,3-dihidro-1H-benzo[c][1,2]azasilol.
- Optimizar la metodología sintética y los procedimientos de purificación en cada etapa de la síntesis.
- Optimizar las estructuras electrónicas simuladas computacionalmente usando diferentes conjuntos de bases empezando desde conjunto de bases simples hasta llegar a 3-21G +\* WB97XD.
- Caracterizar los productos obtenidos mediante 1-H, 13-C y 29-Si RMN principalmente.
- Demostrar que el uso del mecanismo concertado con intercambio de cargas es adecuado para la elucidación de un proceso mecanístico en general.

# Capítulo 3

## Parte Experimental

### 3.1 MATERIALES

- Tubos Schlenk.
- Matraces redondos de 20mL y 50mL.
- Matraces Erlenmeyer de 50 mL
- Embudo de goteo con compensación de presión (Cilíndrico).
- Probetas de 5 mL y 50 mL.
- Pipetas de 1mL (O Agujas y jeringas de 1 mL).
- Agujas flexibles de 20 cm.
- Septo Tapón de goma

### 3.2 SOFTWARE

- Paquete computacional Gaussian 09W
- UCA-Fukui

### 3.3 CPU

- Sistema operativo Windows 10 Pro 64 bits
- Procesador: Intel (R) Core (TM) i7-9700F CPU @ 3.00GHz (8 CPUs)
- Memoria: 16384 MR RAM

### 3.4 EQUIPOS

- Data RMN recogida de JEOL GX300 (300 MHz), Bruker Fourier (300 MHz) y Bruker AVANCE III HD (500 MHz). Equipo RMN.

### 3.5 REACTIVOS

- Bromuro de 2-Bromobencil (Sigma-Aldrich, Chemical Co.)
- Tertbutilamina (Sigma-Aldrich, Chemical Co.)
- Acetona.
- Carbonato de Potasio ( $K_2CO_3$ , Sigma-Aldrich, Chemical Co.)
- Yoduro de Potasio (KI, Sigma-Aldrich, Chemical Co.)
- Nitrógeno líquido
- Terbutilo de Litio (t-BuLi, Sigma-Aldrich, Chemical Co.)
- Tetracloruro de Silicio ( $SiCl_4$ , Sigma-Aldrich, Chemical Co.)

### 3.6 METODOLOGÍA TEÓRICA Y EXPERIMENTAL

#### 3.6.1 Metodología Teórica

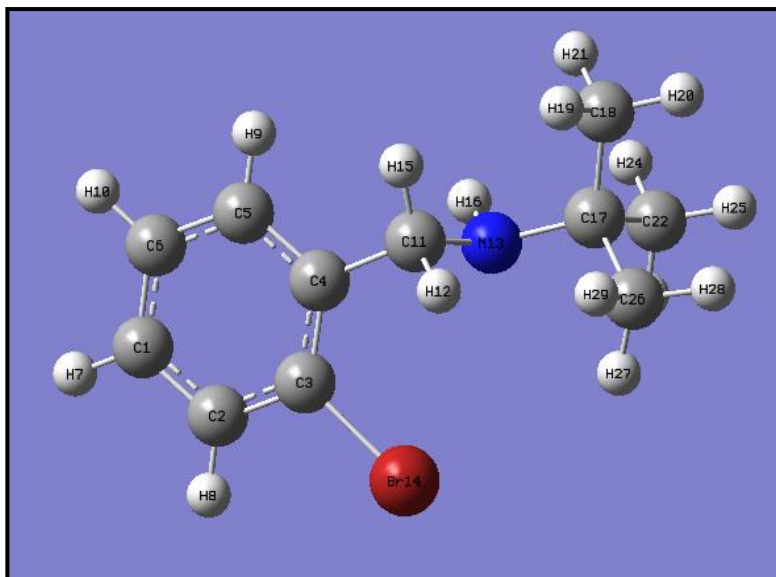
En este apartado se describirá la metodología por la cual se realizaron los cálculos computacionales en el estudio para elucidar el mecanismo de reacción en todas las etapas sintéticas, y se pondrán en acción un conjunto de técnicas teóricas para demostrar la hidrosililación autocatalizada inducida por el nitrógeno. De igual forma, es importante recalcar que los cálculos computacionales se comenzaron desde la optimización molecular del amino precursor N-(2-bromobencil)-2-metilpropan-2-amina, y fueron optimizados hasta un conjunto de bases de 3-21G con funciones de onda +, \*, y con funciones de polarización WB97XD.

### 3.6.1.1 Cálculo de índices de reactividad molecular

Se sabe que la interpretación y predicción de las reacciones orgánicas es siempre una labor complicada por el sin número de efectos tanto electrónicos, estéricos, y de otros factores que pudieran ocurrir durante el ataque y colisiones conducentes a un determinado producto de reacción, por esa razón se determinaron las funciones Fukui, con el objeto de calcular las propiedades relacionadas con la reactividad. Para tal fin, se usó el análisis poblacional NBO que nos proporcionó Gaussian09 y el software UCA-FUKUI, previamente instalado de acuerdo con sugerencias hechas por el mismo creador del software<sup>8</sup>.

Para tal fin, fue necesario un estudio de los orbitales NBO, el cual transforma orbitales atómicos naturales (NAO) y orbitales híbridos naturales (NHO) usando un conjunto de bases de orbitales atómicos, para determinar el hidrógeno más ácido en la molécula de partida y conocer el punto de partida de la reacción. Los cálculos NBO fueron realizados optimizando la molécula hasta un conjunto base 3-21G WB97XD debido a que no existen a la actualidad más funciones de onda disponibles para el átomo Br. Se realizó un análisis completo de NBO usando el keyword POP=NBO a las estructuras previamente optimizadas con el objeto de evaluar la acidez de los protones en la siguiente forma: se partió de una estructura base, luego la estructura base sin hidrógeno en el carbono C11 y finalmente la estructura base sin hidrógeno en el nitrógeno N13. Posteriormente, se realizó una comparación entre estas tres para calcular cuál era el hidrógeno más ácido, observe la Figura 17.





*Figura 17.* Estructura base para los cálculos NBO del hidrogeno más ácido

A través del software UCA-FUKUI se determinó los parámetros globales y locales de la molécula, determinando así la dureza, fragilidad, índice de electrofilicidad (filicidad) y funciones condensadas de Fukui; donde como hemos indicado previamente, valores positivos de las funciones de Fukui en los átomos nos debe proporcionar información de posibles ataques nucleofílicos, las negativas posible ataque electrofílicos, y las neutras posibles ataques de radicales. Esto se realizó con la finalidad de comprobar los resultados obtenidos aplicando solo NBO. La salida del formato de los cálculos computacionales para ambos métodos de análisis fue en \*.scf.

### 3.6.1.2 Optimización molecular con bromo y litio

Se dibujaron las moléculas a estudiar realizando una aproximación a la estructura molecular, principalmente para obtener una geometría con mínima energía molecular en la cual todos los componentes del gradiente de energías son aproximadamente cero. Las moléculas bajo estudio se optimizaron usando el programa Gaussian 09W. En sus

inicios se usó el método Hartree-Fock y el conjunto base más pequeño como el STO, aumentando progresivamente el tamaño del conjunto de base hasta llegar al 3-21G con algunas funciones de onda. La función de dispersión que se usó en todos los cálculos mediante DFT fue el WB97XD, semejante ajuste se puede observar en la Figura 18.

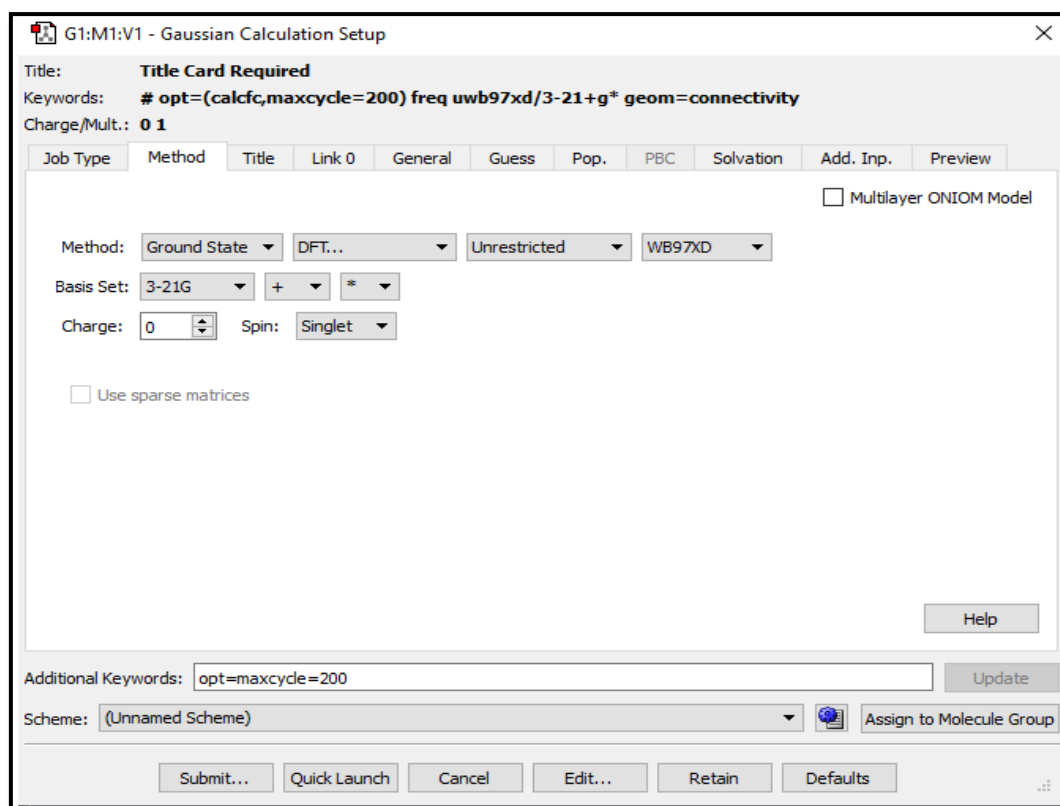


Figura 18. Display del método en la configuración del cálculo computacional

Se optimizó computacionalmente las moléculas iniciales de la reacción en la que el bromo estuvo presente, pero solo pudo ser modelado hasta 3-21G sin la inclusión de funciones de polarización o difusiones extras debido a como se ha dicho, la estructura interna molecular de átomo de bromo solo ha sido desarrollada hasta ese nivel computacional.

Para los estudios computacionales donde el litio estuvo presente en el proceso mecanístico de la reacción se aplicó el modelo de capa abierta “Unrestricted”, este parámetro permitió que exista convergencia en los cálculos, pues el litio puede transferir carga al encontrarse por encima de la estructura de benceno formando un enlace tipo Van der Waals.

### **3.6.1.3 Estados de transición**

Encontrar un estado de transición (TS) puede ser una de las tareas más desafiantes en química computacional, requiere tanto una buena elección de palabras clave en su sección de ruta y toda la intuición en química.

Para su desarrollo se usó el keyword “opt=qst2”, donde se hace uso de las estructuras proporcionadas como reactivos y productos para luego utilizar algoritmos de transito sincrónico cuadrático y encontrar una posible estructura de estado de transición. Se tuvo el cuidado necesario de que la numeración de las moléculas se mantuviera el mismo orden, de lo contrario el cálculo colapsa, pues no hay seguimiento de la coordenada de reacción.

Para el estudio de dichos estados se requirió que la reacción prosiga a través de una coordenada de reacción intrínseca (IRC), donde la geometría inicial representó un estado de transición ya obtenido por los métodos QST2. Se evaluaron dos posibles direcciones sobre el tope energético de estructura optimizada. El cálculo IRC requiere un campo de fuerza inicial para proceder, esto se evitó creando un archivo con extensión .chk dónde estaría el campo de fuerza, resultante de un cálculo frecuencial en conformidad con las condiciones experimentales de la reacción química.

### 3.6.2 Metodología Experimental

Ya que nuestras reacciones son realmente sensibles tanto al aire como de la humedad, ellas llevaron a cabo utilizando la línea de vacío estándar Schlenk y las técnicas de canula. Todos los reactivos se compraron de Sigma-Aldrich, Chemical Co. y se usaron tal como se recibieron. El N-(2-bromobencil)-2-metilpropan-2-amina se preparó después de una ligera modificación en el reactivo Bromuro de 2-Bromobencil. Hay que recalcar que todo este procedimiento experimental se llevó acabo en las instalaciones del Instituto de Química de la UNAM (México) en supervisión del Dr. Matthew Asay.

#### 3.6.2.1 Preparación de N-(2-bromobencil)-2-metilpropan-2-amina <sup>40</sup>

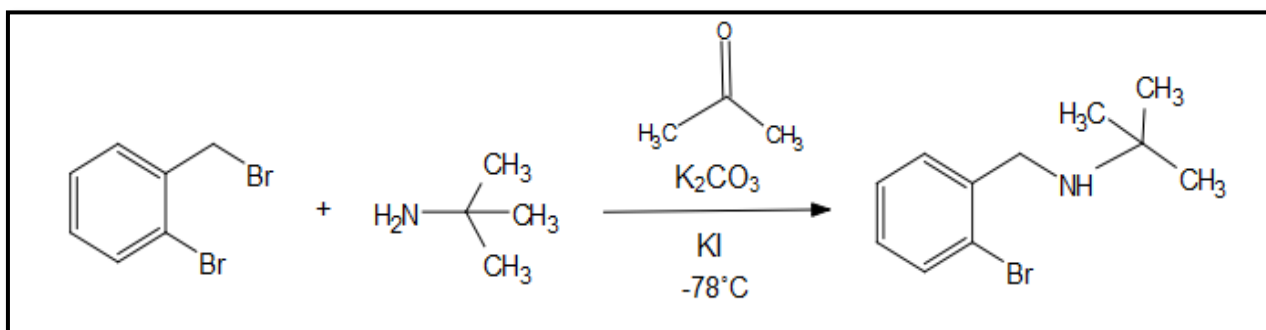


Figura 19. Esquema de la preparación del de N-(2-bromobencil)-2-metilpropan-2-amina

Para la preparación de N-(2-bromobencil)-2-metilpropan-2-amina, Figura 19, la cual consta de una reacción de sustitución simple del Bromuro de 2-bromo-bencilo con la terbutilamina, se realizó de la siguiente manera: En un balón que contiene 110 mL de acetona, se hace reaccionar 1,250 g (9,04 mmol) y 1,511 g (9,04 mmol) de yoduro de potasio, usando baño de acetona y enfriándola con N<sub>2</sub> líquido a -78°C.

Adicionalmente, a esta mezcla se le agregó 2,261 g (9,04 mmol) de bromuro de 2-bromo-bencilo en 120 mL de acetona a través de un embudo de goteo cilíndrico, el cual se añadió lentamente gota a gota hasta agotarse, como se muestra en la Figura 20.

Una vez terminado la adición, se esperó 4 horas a temperatura ambiente para que la reacción se complete, luego se filtró con acetona. El filtrado se llevó a rotavapor, y luego al sólido remanente se le disolvió y filtró en hexano para proporcionar el producto N-(2-bromobencil)-2-metilpropan-2-amina con 91% de rendimiento.

Al producto obtenido N-(2-bromobencil)-2-metilpropan-2-amina, Figura 21, se le caracterizó mediante Resonancia Magnética Nuclear de Protón ( $^1\text{H}$  NMR).



*Figura 20.* Equipo de embudo cilíndrico con el balón en baño de acetona a  $-78^{\circ}\text{C}$

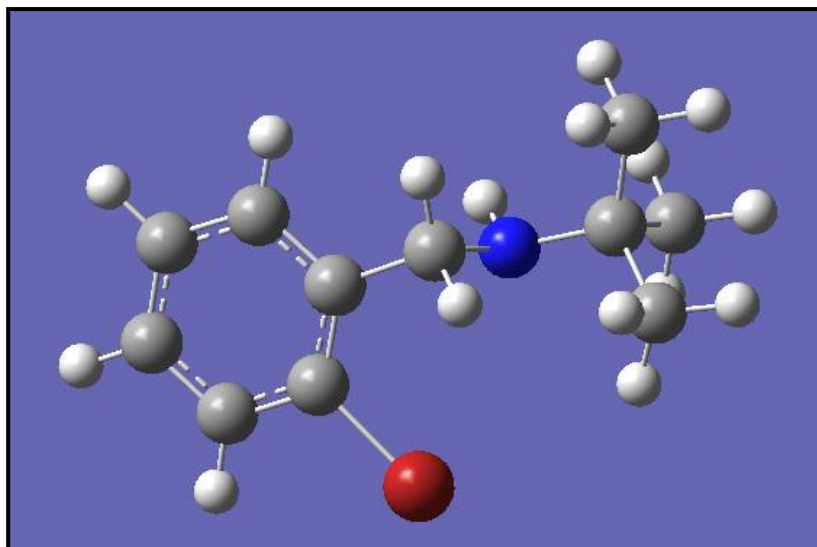


Figura 21. Molécula de N-(2-bromobencil)-2-metilpropan-2-amina

### 3.6.2.2 Síntesis del 2-(tert-butil)-1,1-dicloro-2,3-dihidro- 1H-benzo[c][1,2]azasilol

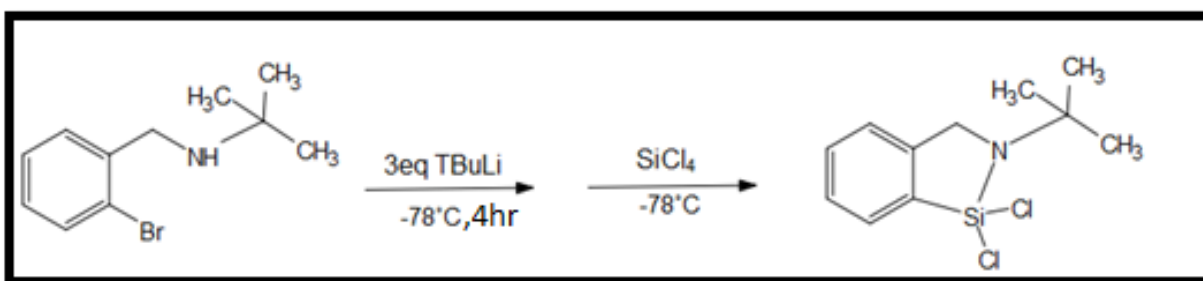


Figura 22. Esquema de la preparación del 2-(t-butil)-1,1-dicloro-2,3-dihidro-1H-benzo[c][1,2]azasilol

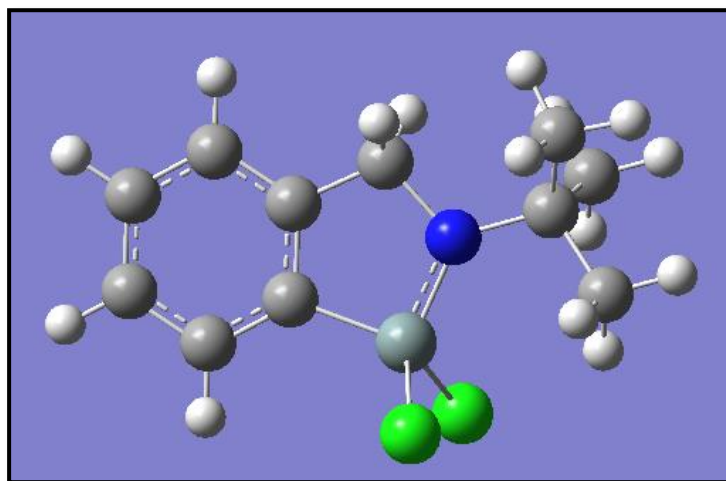
Para la segunda etapa de la reacción, esquema Figura 22, se sintetizó el 2-(t-butil)-1,1-dicloro-2,3-dihidro-1H-benzo[c][1,2] azasilol. Se procedió de la siguiente manera:

En un balón se pesó 0,599 g (2,47 mmol) de N-(2-bromobencil)-2-metilpropan-2-amina que se obtuvo de la primera etapa de reacción y se le disolvió en hexano (25 ml). Seguidamente, se le hizo reaccionar con 4,37 mL (7,42 mmol) de t-BuLi, que es igual a

tres equivalentes, el cual fue agregado cuidadosamente mediante una jeringa metálica larga, usando un baño de acetona y enfriándola con N<sub>2</sub> líquido a -78°C durante 4 horas.

Una vez pasado las 4 horas, a la mezcla se le adicionó 0,28 mL (2,47 mmol) de tetracloruro de silicio cuidadosamente mediante otra jeringa metálica larga. La reacción se llevó acabo haciendo uso del baño de acetona -78°C enfriándola con N<sub>2</sub> líquido, esta temperatura se mantuvo por 2 horas y luego se dejó equilibrar a temperatura ambiente, para luego dejar en digestión durante 18 horas adicionales.

Al final, se observó la cristalización del producto obtenido al agregar tolueno a -30°C e evitar la posible formación de radicales y finalmente purificarlo. Obteniéndose así, este nuevo compuesto que es el 2-(t-butil)-1,1-dicloro-2,3-dihidro-1H-benzo[c][1,2] azasilol. Para su caracterización se usaron las técnicas 1-HRMN, 13-CRMN, 29-SiRMN y de difracción de Rayos X, Figura 23.



*Figura 23.* Molécula de 2-(t-butil)-1,1-dicloro-2,3-dihidro-1H-benzo[c][1,2] azasilol

## **Capítulo 4**

### **Discusión de Resultados**

Para un mejor entendimiento, el proceso mecanístico computacional se dividió en cinco etapas como se muestran en la Figura 24. De la Figura 24, se propone que las moléculas como productos que no presentan identificación se eliminan en forma de precipitado o compuestos altamente estables. Su desarrollo es explicado a continuación.



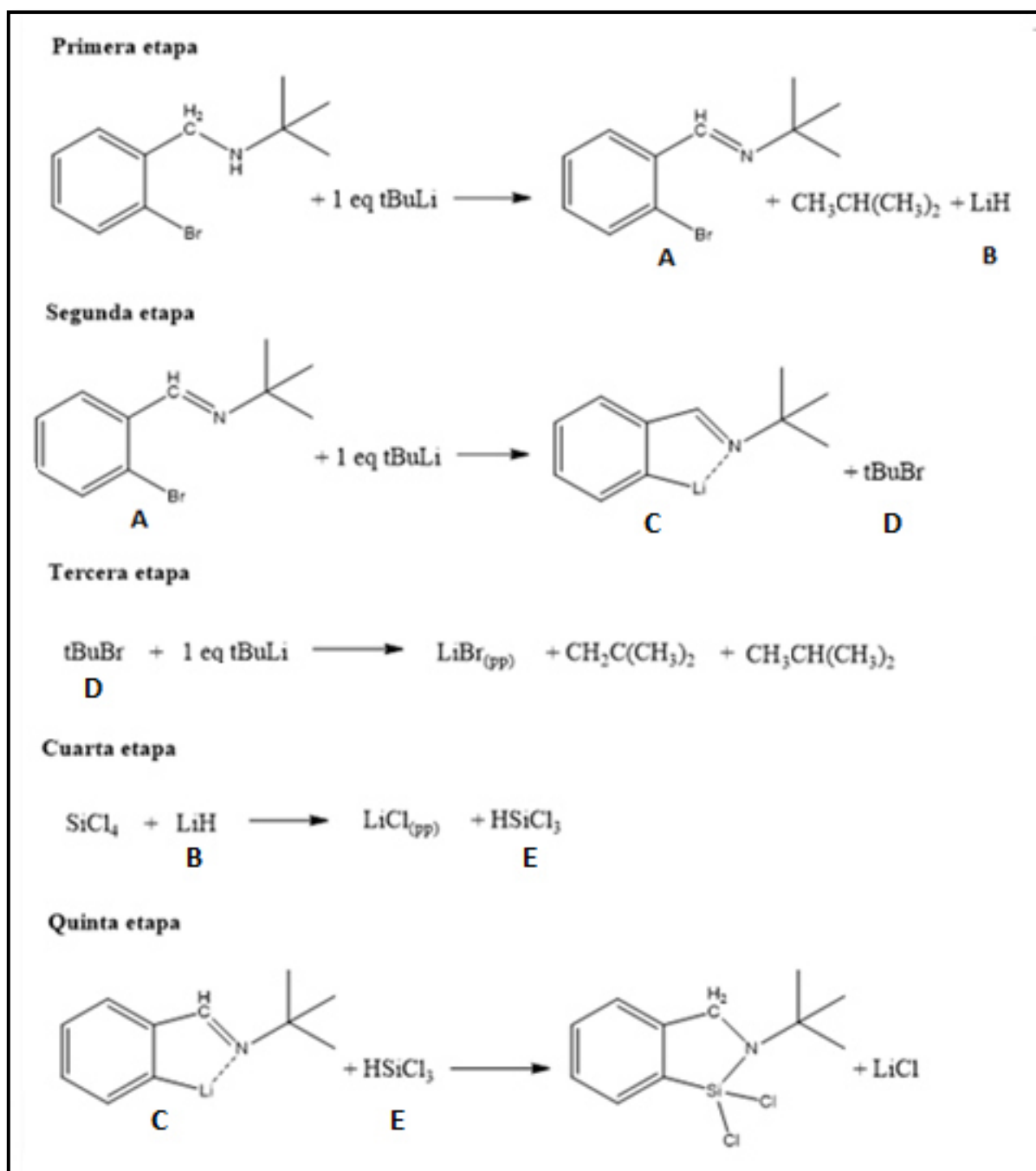


Figura 24. Esquema general de reacción desde la estructura de partida hasta el final. Para este caso: A: subproducto A, B: subproducto B, C: subproducto C, D: subproducto D y E: subproducto E.

#### 4.1 Primera etapa: Reacción del N-(2-bromobencil)-2-metilpropan-2-amina con el primer equivalente de terbutilo de litio

La primera etapa del proceso ocurre de la reacción del N-(2-bromobencil)-2-metilpropan-2-amina con el primer equivalente de terbutilo de litio.

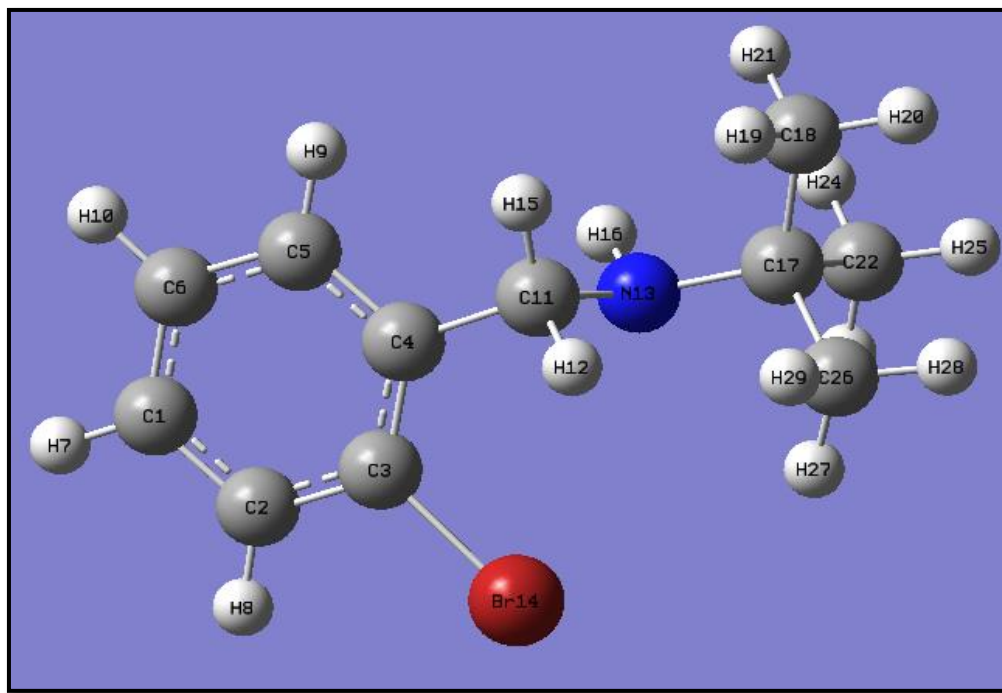
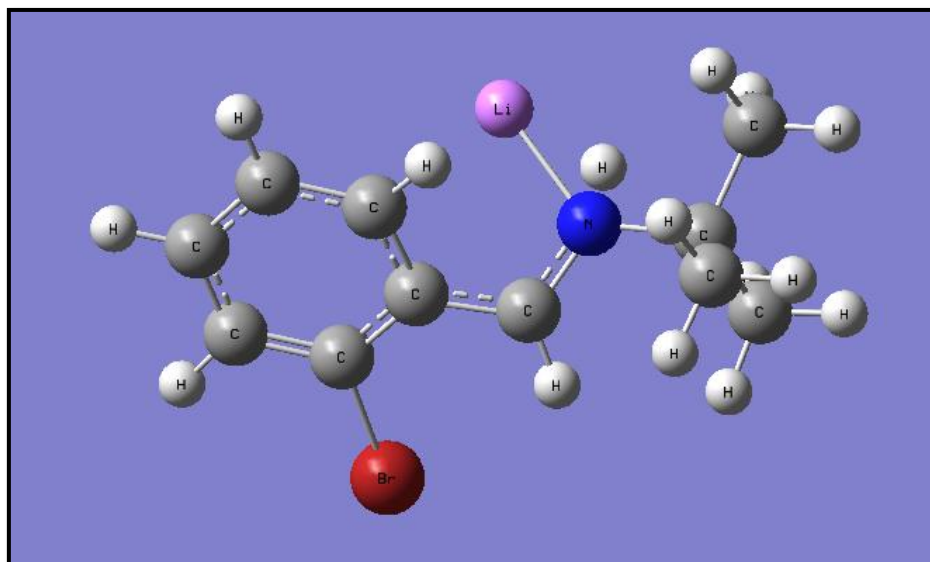


Figura 25. Molécula de N-(2-bromobencil)-2-metilpropan-2-amina con su representación de números y símbolos

Tomando la molécula de la Figura 25 como punto de partida, se realizaron los cálculos para determinar al hidrógeno más ácido. Este estudio se explica más adelante, donde se demuestra por dos vías distintas que el ataque del terbutilo de litio es sobre el hidrógeno (H12) del carbono (C11) que del hidrógeno (H16) del nitrógeno (N13). De esto último, se concluye que el bromo actúa como atractor de electrones y el litio como dador, ya que al deslocalizarse la estructura con la salida del hidrógeno (H12) del carbono estable (C11), se forma un estado de resonancia del carbono (C11) con el benceno como se observa en la Figura 25. Esta reacción interna en mención forma como producto al 2-metilpropano y un estado intermedio estable donde el litio está en interacción con el nitrógeno (N13) para su

posterior salida con el hidrógeno (H16) del nitrógeno (N13), como se observa en la figura 26.



*Figura 26.* Estado intermedio estable generado de la interacción del N-(2-bromobencil)-2-metilpropan-2-amina con el primer equivalente de terbutilo de litio, simulado a RwB97XD/3-21G.

La Figura 26, muestra la estructura optimizada del estado de transición, en dónde se muestran las posiciones de tanto del bromo como del litio, listo para culminar con la reacción. Se recalca que esto último a una base de mayor nivel pudo haber simulado mejor el proceso, pero solo se llegó al nivel 3-21G debido a las limitaciones en el modelamiento del bromo. Se cree que, al aumentar el nivel de cálculo computacional, el litio se pueda unir al hidrógeno (H16), provocando la salida de esta especie como hidruro de litio (sub producto B). Esta última serviría como catalizador en la cuarta etapa de la reacción. Para una mejor elucidación de lo explicado, después de la salida del hidruro de litio, se formaría estado de resonancia donde la molécula buscará su forma más estable, por lo que se propone que se forma el subproducto A como se muestra en la Figura 27. Está propuesta planteada es soportada bibliográficamente por los estudios de Chen y colaboradores, en el que trabajaron

con una molécula similar a la nuestra, el p-nitrobencil dimetilsulfonio, donde evidenciaron a través de estudios cinéticos el mecanismo de reacción del carbono en posición bencílica al perder su hidrógeno, como se observa en la Figura 28<sup>40</sup>.

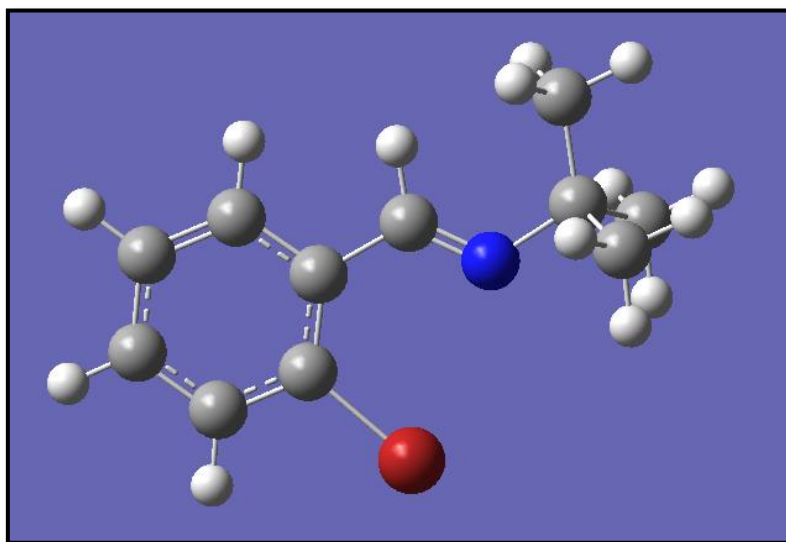


Figura 27. Subproducto A: Derivado imina del N-(2-bromobencil)-2-metilpropan-2-amina.

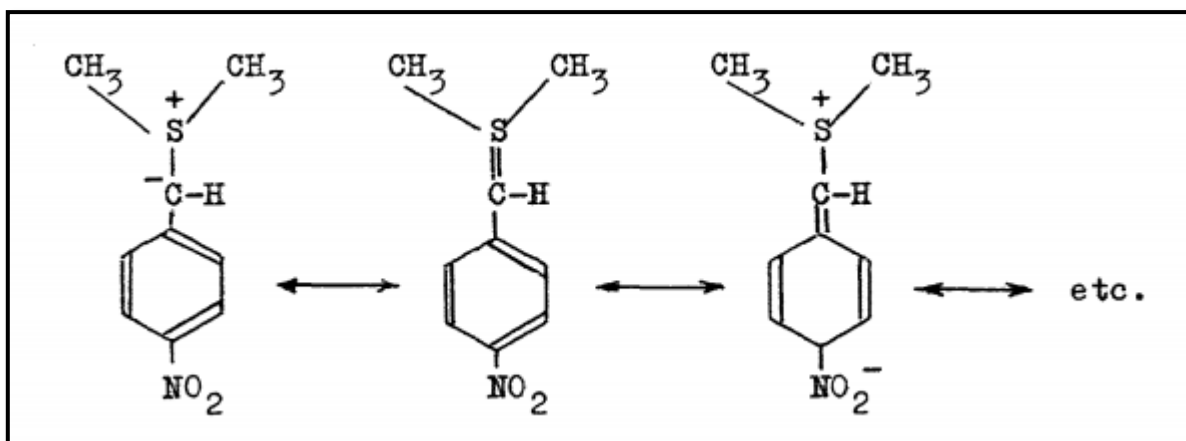


Figura 28. Mecanismo de reacción del p-nitrobencil dimetilsulfonio al perder su hidrógeno el carbono de posición bencílica.

La Figura 29, muestra el cálculo de este estado de transición caracterizado por una frecuencia negativa. Una frecuencia negativa es una frecuencia de tipo imaginaria que es simplemente un indicativo de la presencia de estado de transición único y el vector movimiento nos indica la dirección del proceso más estable a resultar. El cálculo de esta frecuencia se debe realizar bajo el mismo nivel de teoría que se usó para el proceso de optimización. Es decir, 3-21G, y método Rwb97XD que incluye función dispersión, ya que al estar presente el litio, se cree que puedan existir la formación de momentos dipolares adicionales en el transcurso de la reacción.

Title Card Required		
C:/Users/Usuario/Desktop/Mecanismo/1/2.LOG		
File Type	.log	
Calculation Type	FREQ	
Calculation Method	Rwb97XD	
Basis Set	3-21G	
Charge	0	
Spin	Singlet	
Solvation	None	
E(Rwb97XD)	-3049.430988	Hartree
RMS Gradient Norm	0.000002	Hartree/Bohr
Imaginary Freq	1	
Dipole Moment	3.752721	Debye
Polarizability ( $\alpha$ )	171.269667	a.u.
Point Group	C1	
Job cpu time: 0 days 0 hours 3 minutes 55...		

Imaginary Freq	1	
Temperature	298.150	Kelvin
Pressure	1.00000	atm
Frequencies scaled by	1.0000	
Electronic Energy (EE)	-3049.430988	Hartree
Zero-point Energy Correction	0.236149	Hartree
Thermal Correction to Energy	0.250386	Hartree
Thermal Correction to Enthalpy	0.251330	Hartree
Thermal Correction to Free Energy	0.194406	Hartree
EE + Zero-point Energy	-3049.194839	Hartree
EE + Thermal Energy Correction	-3049.180602	Hartree
EE + Thermal Enthalpy Correction	-3049.179657	Hartree
EE + Thermal Free Energy Correction	-3049.236582	Hartree
E (Thermal)	157.120	kcal/mol
Heat Capacity (Cv)	54.324	cal/mol-ke
Entropy (S)	119.809	cal/mol-ke

Figura 29. Parámetros calculados primera fase en su estado de transición de la molécula de la Figura 26.

Es importante acotar en este punto que inicialmente se propuso que el primer equivalente de terbutilo de litio atacaría al bromo directamente, como se ha sugerido anteriormente en los estudios de Bailey y colaboradores<sup>41</sup>, sin embargo, dicha propuesta llevó meses de

cálculos y estudios sin que llegáramos a resultados reproducibles. El hecho cambio cuando redirigimos el ataque directamente al nitrógeno, previa a la reacción con el bromo. Es decir, se cambió el orden de reacción. El resultado fue un éxito, ya que el átomo de litio estuvo estable, ya que se posicionó cerca del benceno, para después salir junto con el hidrógeno (H16) del nitrógeno (N13), como se explicó anteriormente. La estabilidad del benceno sobre el átomo de litio se ha demostrado previamente en otros trabajos computacionales, en dónde se ha calculado la magnitud de la transferencia de cargas.

A continuación, se explicará mediante dos vías como se ha corroborado que el ataque del terbutilo de litio ocurre en el átomo de hidrógeno (H12) del carbono (C11) por ser el hidrógeno más ácido, tras lo cual se forma 2-metrilpropano.

Primera vía; usando el software de Fukui a la molécula optimizada a Rwb97XD 3-21G de la Figura 25, se ha determinado el sitio más propenso a sufrir un ataque electrofílico, en el cual para este caso resulta ser el átomo de nitrógeno. dichos valores obtenidos están resumidos en la Tabla 2. De estos resultados, queda demostrado que el nitrógeno es más propenso a sufrir un ataque electrofílico del litio como se observa en la Figura 25, por lo que el hidrógeno del carbono al ser más estable da su hidrógeno para formar 2-metrilpropano.

Tabla 2. *Tabla de funciones Fukui condensadas para los átomos de la molécula de la Figura 25.*

Átomo	f (-)	f (+)	f (0)
1 C	0.0016	0.2206	0.1111
2 C	0.0006	0.0020	0.0013
3 C	0.0023	0.2481	0.1252
4 C	0.0083	0.2159	0.1121
5 C	0.0013	0.0004	0.0008
6 C	0.0011	0.2488	0.1249

7	H	0.0000	0.0000	0.0000
8	H	0.0001	0.0000	0.0001
9	H	0.0003	0.0001	0.0002
10	H	0.0001	0.0000	0.0000
11	C	0.0145	0.0123	0.0134
12	H	0.0118	0.0090	0.0104
13	N	0.7506	0.0125	0.3816
14	Br	0.0161	0.0173	0.0167
15	H	0.0604	0.0002	0.0303
16	H	0.0057	0.0037	0.0047
17	C	0.0178	0.0054	0.0116
18	C	0.0656	0.0001	0.0328
19	H	0.0002	0.0001	0.0001
20	H	0.0112	0.0004	0.0058
21	H	0.0009	0.0000	0.0005
22	C	0.0049	0.0003	0.0026
23	H	0.0028	0.0000	0.0014
24	H	0.0002	0.0000	0.0001
25	H	0.0011	0.0011	0.0011
26	C	0.0160	0.0002	0.0081
27	H	0.0026	0.0001	0.0014
28	H	0.0020	0.0010	0.0015
29	H	-0.0000	0.0003	0.0002

Segunda vía; se realizó la optimización y calculo frecuencial a RwB97XD/3-21G de las moléculas 1, 2 y 3 de la Figura 30 con la finalidad de comparar cuál de las estructuras es más estable a la hora de extraer un protón que es lo que va a hacer el terbutilo cuando ataque y se forme el LiH. Para este caso, la molécula 2 es la neutra, la molécula 1 simula la extracción del hidrógeno en el átomo de carbono (C11), y la molécula 3 simula la extracción del hidrógeno en el átomo de nitrógeno.

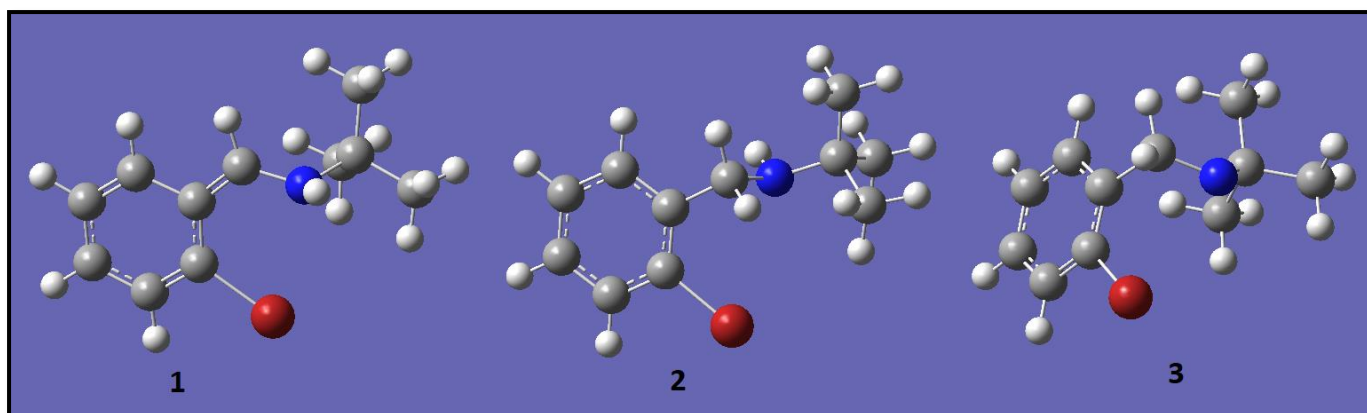


Figura 30. Simulación de extracción del hidrógeno en el átomo de carbono (1), o átomo de nitrógeno (3). Con respecto a la molécula neutra (2)

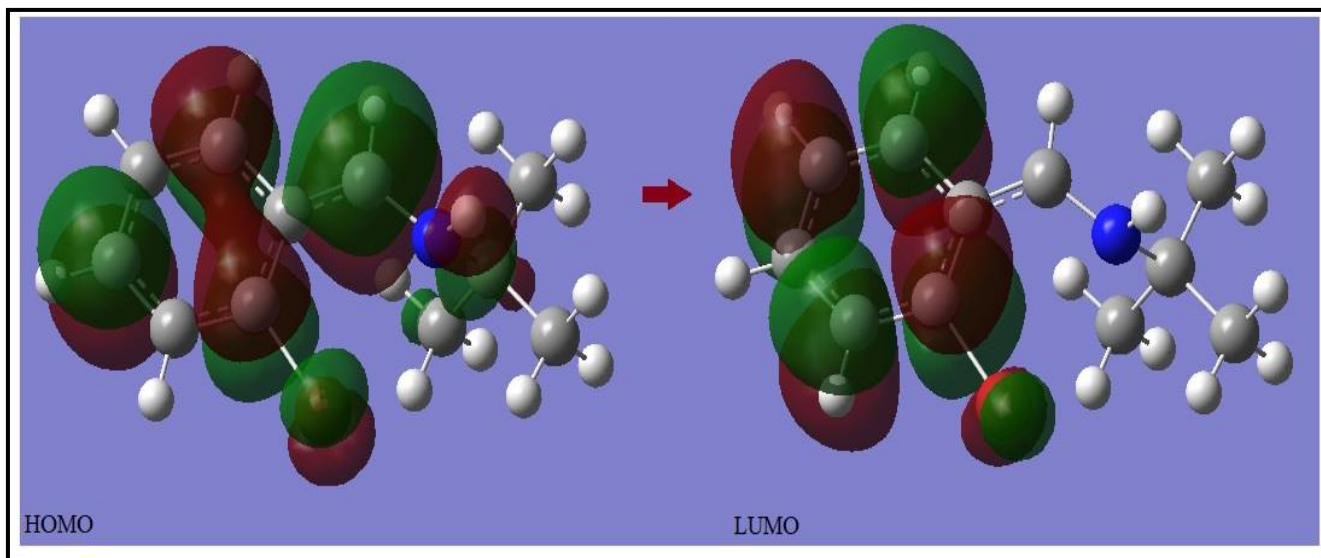
Tabla 3. Tabla resumen del cálculo Gaussiano de las moléculas de la Figura 30

	Molécula 1: Simulación de extracción del hidrógeno en el carbono	Molécula 2: Molécula neutra	Molécula 3: Simulación de extracción del hidrógeno en el nitrógeno.
Tipo de calculo	FREQ	FREQ	FREQ
Método	RwB97XD	RwB97XD	RwB97XD
Conjunto de bases	3-21G	3-21G	3-21G
Carga	-1	0	-1
EE + Corrección de energía térmica (Hartree)	-3041.730096	-3042.345866	-3041.701634

Del cálculo frecuencial que se muestran en la Tabla 3 se obtuvo que la molécula 1 que simula la extracción del hidrógeno por el carbono es el que presenta el valor menos negativo por lo que es más estable, lo que indica que es más factible la extracción del hidrógeno del carbono (C11) que la del nitrógeno, para formar la molécula de 2-metilpropano. Por último,



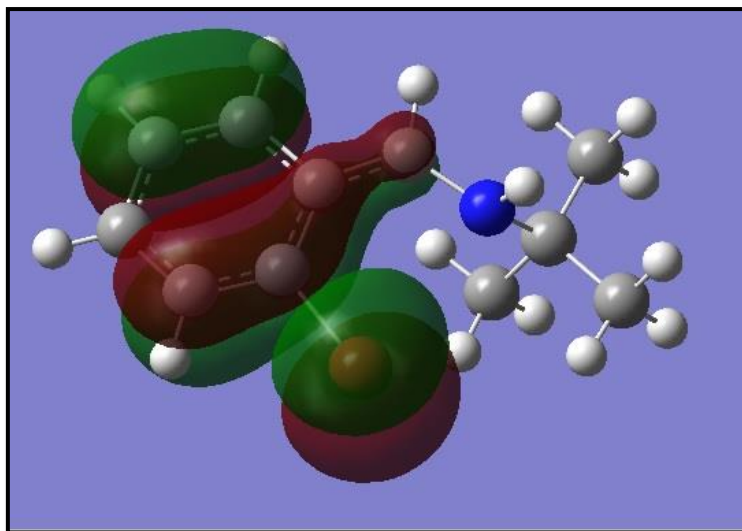
a continuación, se mostrará sus respectivos orbitales moleculares para observar el desplazamiento de electrones.



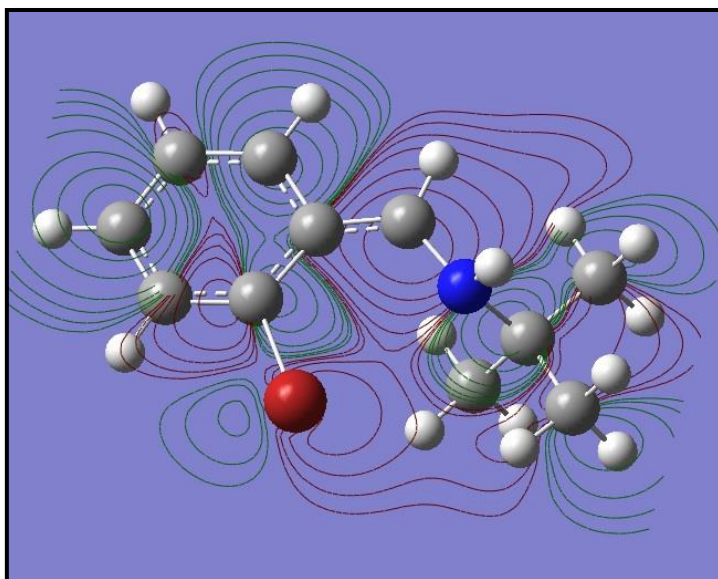
*Figura 31.* Orbitales de frontera, HOMO-LUMO, en la simulación a la molécula N-(2-bromobenzyl)-2-metilpropan-2-amina cuando se le extrae el átomo de hidrogeno en el carbono (C11) de la Figura 25.

En la Figura 31 se observa que la densidad electrónica del orbital molecular de mayor energía ocupado (HOMO) es mayor sobre el átomo de carbono (C11) que se encuentra sin su hidrógeno; por otro lado, en la densidad electrónica del orbital molecular de menor energía desocupado (LUMO), se observa que toda la densidad electrónica se encuentra sobre la parte bencénica. Por ende, al ir de HOMO-LUMO se observa el desplazamiento de la densidad electrónica al anillo bencénico.

La Figura 32, muestra como es la transición electrónica para la estabilización del carbono, también corrobora el movimiento hacia el anillo bencénico.



*Figura 32.* Orbitales moleculares que muestran la interacción de los electrones del átomo del carbono con el anillo bencénico en la simulación a la molécula N-(2-bromobencil)-2-metilpropan-2-amina cuando se le extrae el átomo de hidrógeno en el carbono (C11) de la Figura 25.



*Figura 33.* Contorno de densidad por átomo en la simulación a la molécula N-(2-bromobencil)-2-metilpropan-2-amina cuando se le extrae el átomo de hidrógeno en el carbono (C11) de la Figura 25.

La Figura 33 muestra el contorno de la densidad electrónica de cada átomo presente en la molécula, para nuestro caso es otra forma de confirmar que la mayor carga de densidad electrónica se encuentra en el átomo de carbono (C11).

#### 4.2 Segunda etapa: Reacción del subproducto A con el segundo equivalente de terbutilo de litio

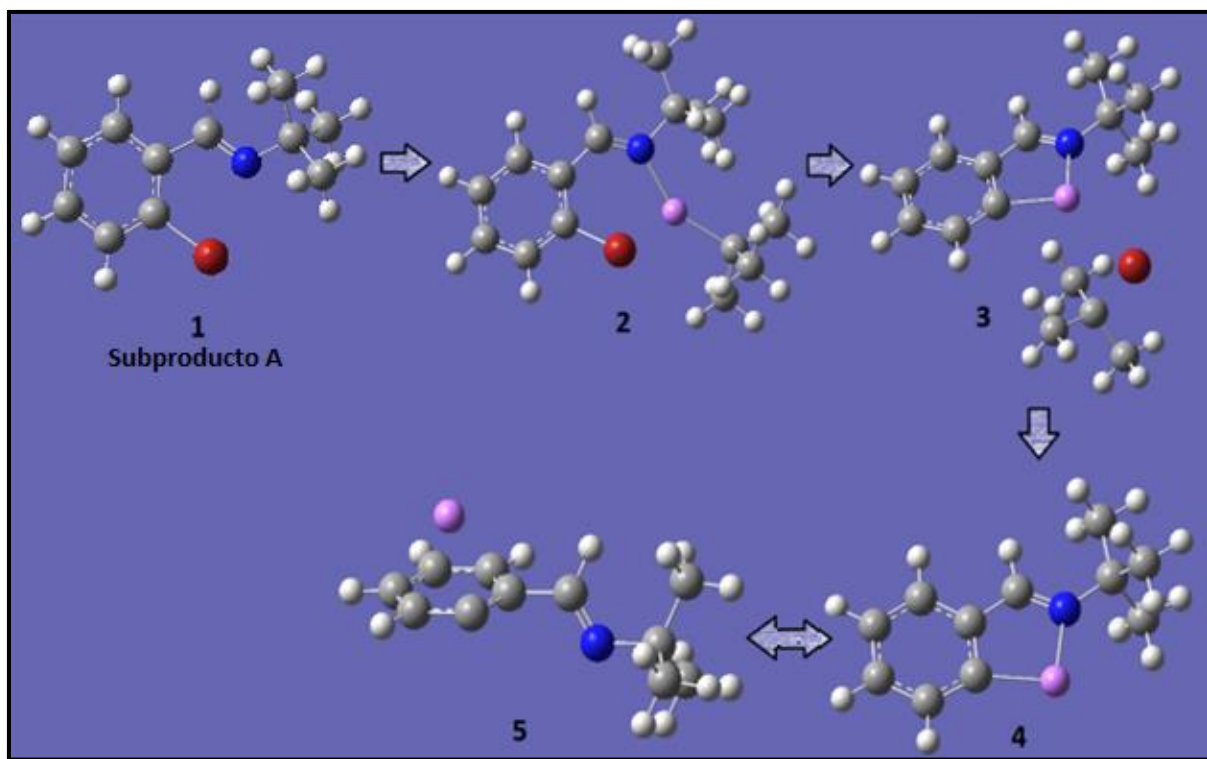


Figura 34. Secuencia general de reacción del subproducto A con el segundo equivalente de terbutilo de litio, donde 1 es el subproducto que se obtuvo en la primera etapa.

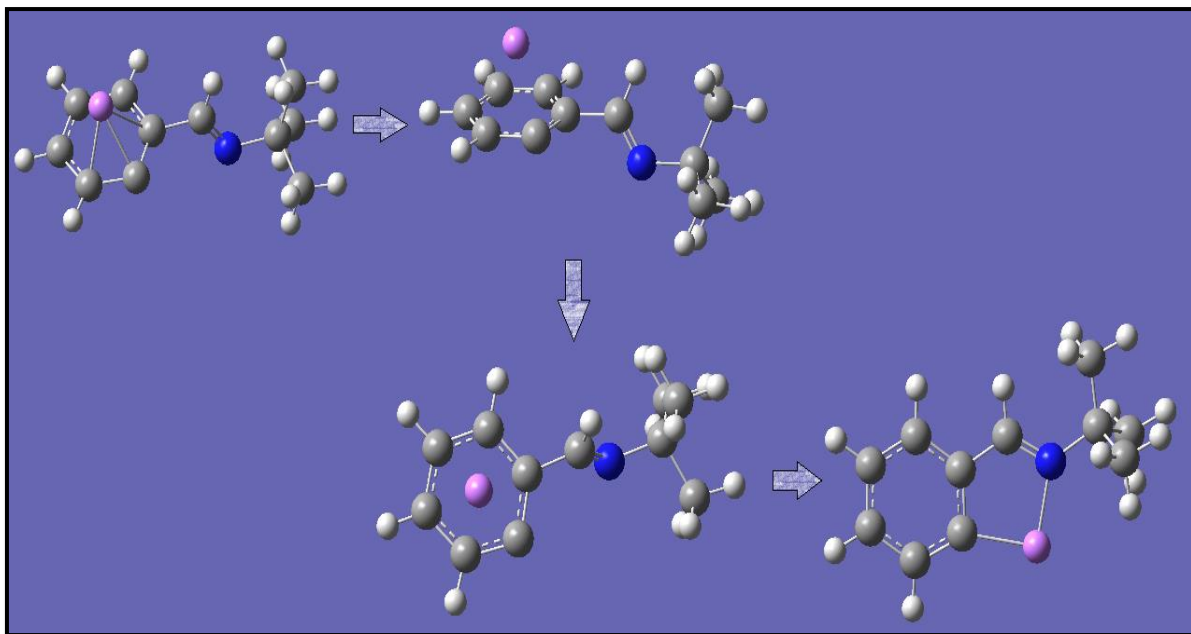
En base a la Figura 34, se parte de la reacción del subproducto A con el segundo equivalente de terbutilo de litio, en el que ocurre inicialmente un proceso concertado con separación de cargas sin formación de radicales<sup>18</sup>, que conlleva a la salida del bromo con el terbutilo como se indica en la reacción de intercambio bromo-litio en la Figura 14. Una vez unida la molécula de litio, esta reacciona ocasionando una restructuración estérica interna (molécula 4 y 5 de la Figura 34). Adicionalmente, se observa que el litio siempre tiende a estar por encima de la parte bencénica de la molécula. Este comportamiento particular del litio y el benceno se observa con mayor detenimiento en la Figura 35, donde se observa que el litio está por encima de la estructura formando enlace tipo van der Waals donde se cree

que existe la transferencia de carga con una energía de atracción, como se explicará más adelante. Esto fue un hecho sorprendente, ya que la interacción del litio-benceno fue lo que catalizó el proceso en esta etapa para la salida del bromo. Esto se modela usando el modelo Unrestricted, ya que de otra forma no se observa convergencia en los cálculos cuánticos involucrados.

Tabla 4. *Resumen de los cálculos computacionales de la secuencia de reacción de la segunda etapa, mostrada en la Figura 34.*

Molécula	EE + Corrección de energía térmica (Hartree)	Tipo de cálculo Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Método / Conjunto de bases
1	-3041.146777	-12.42	RwB97XD / 3-21G
2	-3205.462730	0	UwB97XD / 3-21G
3	-3205.508603	0	UwB97XD / 3-21G
4	-486.808531	0	UwB97XD / 3-21G
5	-486.772697	-81.60	UwB97XD / 3-21+G*

De los datos obtenidos de la Tabla 4, se debe prestar más atención a los datos de la molécula 2 y 3 ya que son moléculas donde ocurre la transición de la migración del segundo equivalente del terbutilo de litio y la salida del terbutilo de bromo. Aquí se muestra que la molécula 3 es más estable que la 2 por tener una menor energía. Además, las moléculas 4 y 5 son equivalentes, ya que la molécula 4 muestra el estado más estable en el que puede estar dicha molécula ya que tiene menor energía que 5, pero la molécula 5 muestra la estabilización que presenta el litio al estar sobre el benceno, este comportamiento es característico ya que este puede estar formando un dímero al estar pegado con la parte bencénica de otra molecular similar a esta, parecido a un estado tipo sándwich.



*Figura 35.* Reordenamiento del litio través de la sección bencénica de la molécula de las moléculas 4 y 5 de la figura 34.

Se ha usado Unrestricted cuando existía un solo electrón como radicales o como en el caso del litio que forma enlaces a distancia y transfiere carga, no se tiene la certeza si es en todos sus electrones o es algo parcial, lo que demostró las pruebas es que es mejor modelar por esquema unrestricted. Teniendo en cuenta que es solo cuando forma parte de un estado de transición. Cálculos posteriores pudieran dar más detalles sobre este hecho, que fue crucial para desarrollar nuestra teoría y nuestra propuesta de un nuevo mecanismo de reacción.

Como se ha dicho, durante varios meses, estuvimos sin éxito en tratar de modelar si el ataque ocurría de manera directa sobre el bromo, ya que esto producía, que durante el segundo ataque del terbutilo de litio, se produjeran la presencia de dos litios en nuestra estructura de partida, esto la hacía demasiado inestable y los cálculos cuánticos colapsaban luego de días de cálculos. El hecho se comprobó con diferentes metodologías y métodos cuánticos sin ningún éxito. Finalmente, se abandonó la idea y se procedió como la alternativa

que nos resultó exitosa. Se cree que el impedimento estérico por la presencia de dichos litios era responsable de tal inestabilidad.

Este hecho fundamental de la interacción litio-benceno fue estudiado por Savarese y colaboradores, en el que a través de estudios computacionales a distintas bases y funcionales, destacan que el funcional WB97XD es el mejor en términos de precisión tanto para las distancias de equilibrio como para las energías de enlace. De esto obtuvieron que la energía de enlace entre el litio-benceno muy cercana al valor experimental de  $38.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  en términos generales, ya que a distintas bases existe pequeñas variaciones de la energía que van de  $0.2$  a  $3 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Por lo que para corroborar lo expuesto por Savarese, se realizó la determinación de la energía de enlace de nuestra molécula<sup>42</sup>.

Para la determinación de la energía de enlace de nuestra molécula se usan los datos de la Tabla 5, Figura 36 y del dato obtenido de la ecuación 1, se obtiene un valor de  $56.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Este valor obtenido es similar al valor experimental indicado en el párrafo anterior. Así demuestra que debe existir una energía de interacción adicional litio-benceno durante la formación de nuestra molécula.

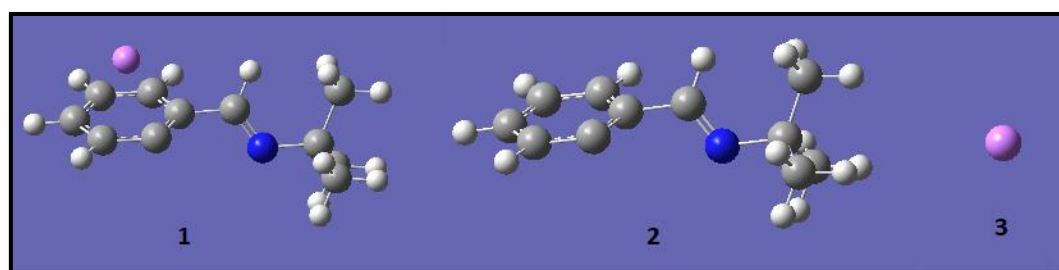


Figura 36. Moléculas utilizadas para el cálculo de la energía de interacción litio-benceno.

Tabla 5. Resumen de las energías punto cero de las moléculas de la Figura 36.

Molécula	EE + Energía punto cero (Hartree)	Método / Conjunto de bases
1	-486.785008	UwB97XD / 3-21+G*
2	-479.257625	UwB97XD / 3-21+G*
3 (Litio)	-7.437354	UwB97XD / 3-21+G*

$$E_{atracción} = E_{Litio(3)} + E_{molécula(2)} - E_{molécula(1)} \quad Ec. 1$$

$$E_{atracción} = -7.437354 \text{ Ha} + (-479.257625 \text{ Ha}) - (-486.785008 \text{ Ha})$$

$$E_{atracción} = 0.090029 \text{ Ha} * 627.5094 \text{ kcal mol}^{-1} / \text{Ha}$$

$$E_{atracción} = 56.494044 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Al finalizar esta etapa determinante y clave en nuestro modelo, se obtuvo el “subproducto C” y terbutilo de bromo que le denominaremos “subproducto D”. Recaltar que este subproducto D, se forma por el intercambio litio-bromo mostrado en la secuencia general de reacción de la Figura 34, en el que se debe prestar atención a la molécula 3 de dicha figura donde se observa la formación de este compuesto. Un compuesto absolutamente estable, como se puede observar en la Figura 37, cuyos parámetros termodinámicos y cálculos energéticos se muestran en la Figura 38. Un valor menor de cero de la frecuencia es un indicativo de la presencia de nuestro estado de transición, y de la corroboración de nuestra propuesta mecanística. Observe también en la Figura 38, que se usó un modelo Unrestricted, al aplicar un modelo UwB97XD, con función de dispersión molecular que toman en cuenta la interacción a distancia entre el litio y el nitrógeno al formar un puente y enlace.

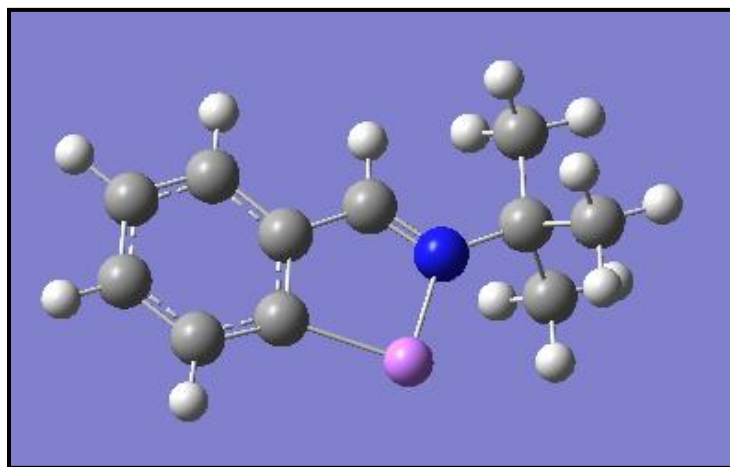


Figura 37. “Subproducto C”

G1:M1:V1 - Gaussian Calculation Summary		
Overview	Thermo	Opt
Title Card Required		
C:/Users/Usuario/Desktop/Mecanismo/2/PA...		
File Type	.log	
Calculation Type	FREQ	
Calculation Method	UwB97XD	
Basis Set	3-21G	
Charge	0	
Spin	Singlet	
Solvation	None	
E(UwB97XD)	-487.050449	Hartree
RMS Gradient Norm	0.000031	Hartree/Bohr
Imaginary Freq	0	
Dipole Moment	5.059086	Debye
Polarizability ( $\alpha$ )	128.899667	a.u.
Point Group	C1	
Job cpu time: 0 days 0 hours 12 minutes ...		
Ok	File	Help

G1:M1:V1 - Gaussian Calculation Summary		
Overview	Thermo	Opt
Imaginary Freq	0	
Temperature	298.150	Kelvin
Pressure	1.00000	atm
Frequencies scaled by	1.0000	
Electronic Energy (EE)	-487.050449	Hartree
Zero-point Energy Correction	0.229480	Hartree
Thermal Correction to Energy	0.241918	Hartree
Thermal Correction to Enthalpy	0.242862	Hartree
Thermal Correction to Free Energy	0.190198	Hartree
EE + Zero-point Energy	-486.820968	Hartree
EE + Thermal Energy Correction	-486.808531	Hartree
EE + Thermal Enthalpy Correction	-486.807587	Hartree
EE + Thermal Free Energy Correction	-486.860251	Hartree
E (Thermal)	151.806	kcal/mol
Heat Capacity (Cv)	48.531	cal/mol-ke
Entropy (S)	110.840	cal/mol-ke
Ok	File	Help

Figura 38. Parámetros termodinámicos de la estructura “Subproducto C”



### 4.3 Tercera etapa: Reacción del terbutilo de bromo (subproducto D) con el tercer equivalente de terbutilo de litio.

En esta etapa, al reaccionar el terbutilo de bromo con el tercer equivalente de litio se forman tres compuestos estables que son el 2-metilpropano, 2-metilpropeno y bromuro de litio. Lo mencionado se observa en el proceso de la Figura 40 y es ajena a la formación de nuestro ya formado subproducto C.

Esta etapa de reacción está fundamentada por lo estudios de Waldman y colaboradores, en el que estudiaron la reacción de intercambio de t-BuLi y litio-halógeno. De sus resultados se destaca lo mostrado en la Figura 39. Waldmann explica que la reacción es rápida y reversible con un equilibrio favorable a la formación de especies organolitio. Pero la irreversibilidad puede ser lograda usando un segundo equivalente de t-BuLi. En resumen, el primer equivalente es usado para el intercambio, y el segundo para reaccionar con el terbutilo de bromo produciendo isobutano, isobuteno y bromuro de litio<sup>43</sup>.

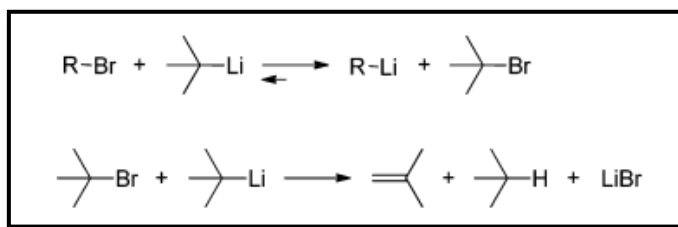
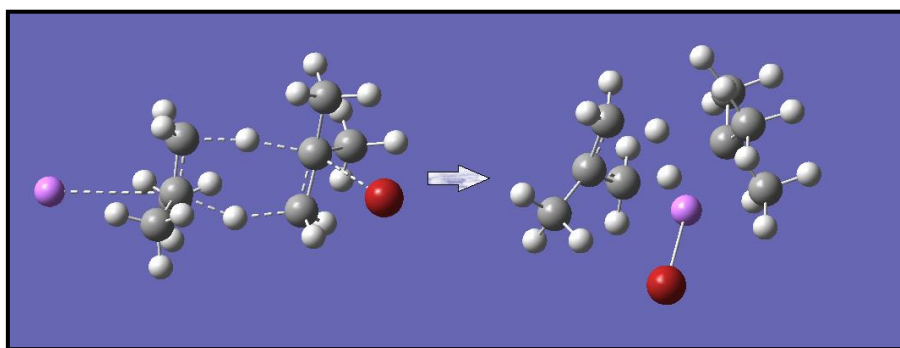


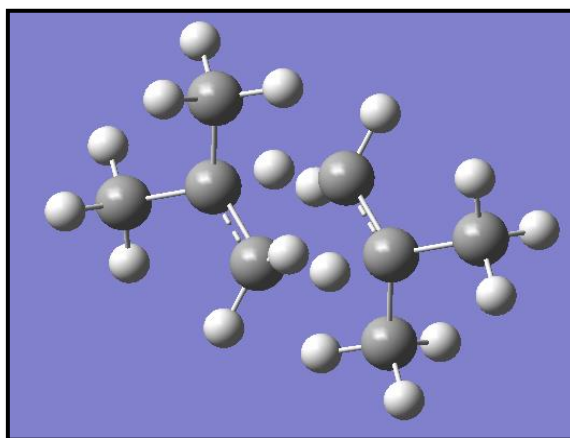
Figura 39. Reacción de intercambio bromo-litio con dos equivalentes de t-BuLi.

La reacción de esta tercera etapa tiene la finalidad de formar productos que no puedan interrumpir con la sucesiva adición de tetracloruro de silicio en la reacción siguiente. Pues, es probable que el terbutilo de bromo al ser un compuesto inestable, reaccione. En la Figura 40, se observa tanto las posiciones del litio y como del bromo, por encima de estructura en

la que se unen dos átomos de hidrógeno en el medio, este estado como se observa en la Figura 41, no importa por donde ataque el hidrógeno ya que formaría el mismo resultado, dando 2-metilpropano y 2-metilpropeno. Finalmente existe una atracción entre el litio y el bromo para generar tres productos de reacción estables que son el 2-metilpropeno, 2-metilpropano y la sal LiBr.



*Figura 40.* Reacción de terbutilo de bromo con el tercer equivalente de terbutilo de litio.



*Figura 41.* Formación del 2-metilpropeno y 2-metilpropano.

#### **4.4 Cuarta etapa: Reacción del tetracloruro de silicio con hidruro de litio (subproducto B) formado en la primera etapa.**

En esta etapa se forma el  $\text{HSiCl}_3$  por una reacción de sustitución simple, este  $\text{HSiCl}_3$  será importante para la posterior reacción. Esta reacción no se modeló, pero se cree que el

proceso ocurre de manera concertada, en la cual el hidrógeno desplaza al cloro en Si, formando nuevamente una sal, pero esta vez LiCl. Para proponer lo mencionado, nos basamos en los estudios de Zhou y colaboradores, que estudiaron las concentraciones de equilibrio de SiHCl<sub>3</sub> y SiCl<sub>4</sub> en la reacción de SiCl<sub>4</sub> con H<sub>2</sub>, tomando como respaldo la base de datos termodinámicas<sup>44</sup>. De igual manera, en el presente trabajo proponemos que sigue una ruta similar a la reacción de SiCl<sub>4</sub> con H<sub>2</sub> para formar HCl y HSiCl<sub>3</sub>, pero que en nuestro caso formamos LiCl y HSiCl<sub>3</sub>. Para tal fin, hacemos uso de la Tabla 6 para calcular la energía libre de Gibbs de la ecuación 2, la cual arroja un valor de -290.91 kJ/mol que demuestra la espontaneidad del proceso.

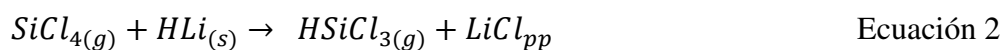


Tabla 6. *Propiedades termodinámicas de los compuestos de la ecuación 2.*

Compuesto	$\Delta H$ (J/mol)	S (J/(mol K))	$\Delta G$ (kJ/mol)
SiCl <sub>4</sub>	-662.970	331.02	-99.356
HLi	-90650	170.8	-68.48
HSiCl <sub>3</sub>	-134.779	250.25	-74.746
LiCl	-408.30	59.30	-384.00

$$\Delta G_{Rxn} = \Delta G_{LiCl} + \Delta G_{HSiCl_3} - (\Delta G_{SiCl_4} + \Delta G_{HLi})$$

$$\Delta G_{Rxn} = -384.00 \frac{kJ}{mol} - 74.746 \frac{kJ}{mol} - \left( -99.356 \frac{kJ}{mol} - 68.48 \frac{kJ}{mol} \right)$$

$$\Delta G_{Rxn} = -290.91 \frac{kJ}{mol}$$

Ahora es importante puntualizar aquí la presencia de este compuesto HSiCl<sub>3</sub>. Dicho compuesto ha sido observado previamente en trabajos similares y su presencia es vital para

nuestro modelo mecanístico, ya que es este compuesto que va a reaccionar con el compuesto descrito como Subproducto B, para dar fin a nuestro proceso global de reacción.

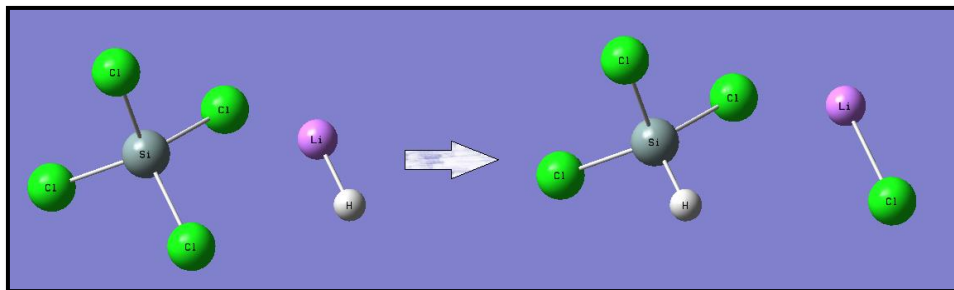


Figura 42. Cuarta etapa de reacción: Formación de  $\text{HSiCl}_3$  y  $\text{LiCl}_{(\text{pp})}$

#### 4.5 Quinta etapa: Reacción del subproducto C con el $\text{HSiCl}_3$ (subproducto E)

En la Figura 43 se observa la secuencia general de reacción de la quinta etapa, en donde ocurre la hidrosililación intramolecular inducida por el nitrógeno, en el que la migración también es guiada por el cloro unido al litio presente

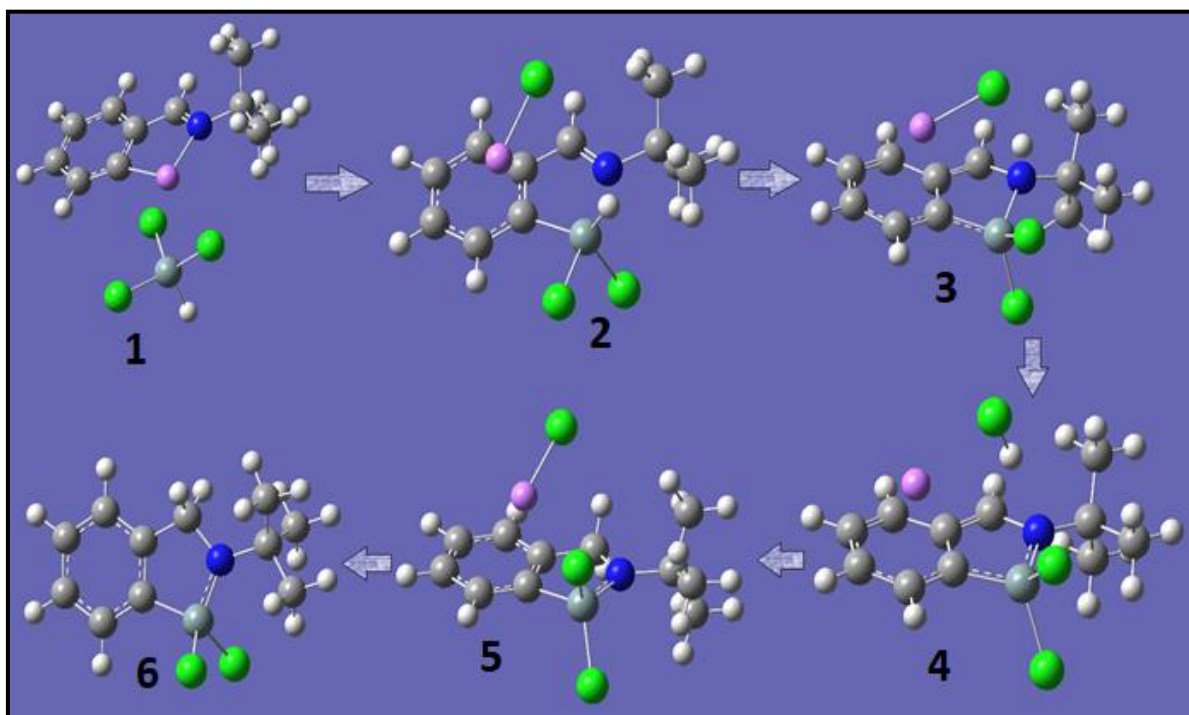


Figura 43. Secuencia general de la reacción del subproducto B con el subproducto C.

La Figura 43 muestra todo el recorrido de migración del hidrogeno del  $\text{HSiCl}_3$  al reaccionar con el subproducto B, donde el compuesto Litio-Cloro que se encuentra por encima de la molécula de benceno probablemente participe en el traslado o migración del hidrógeno del  $\text{HSiCl}_3$  a la imina, como se ha reportado por Zeng Yanli y colaboradores<sup>45</sup>. Dichos investigadores estudiaron de igual manera el papel de los electrones pi en la formación de estos complejos con enlaces litio-X que contienen benceno.

Tabla 7. *Resumen de los cálculos computacionales de la secuencia de reacción de la segunda etapa, mostrada en la Figura 43.*

Molécula	EE + Corrección de energía térmica (Hartree)	E (kJ/mol) *Tomando 1 como referencia	Tipo de cálculo Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Método / Conjunto de bases
1	-2149.934596	0.000	0	UwB97XD / 3-21+G*
2	-2150.008091	-192.961	-36.36	UwB97XD / 3-21+G*
3	-2149.991726	-149.995	-260.26	UwB97XD / 3-21+G*
4	-2149.969103	-90.598	-543.61	UwB97XD / 3-21+G*
5	-2150.056187	-319.237	0	UwB97XD / 3-21+G*
6	-1684.371975 - 465.644271	-214.372	0	UwB97XD / 3-21+G*

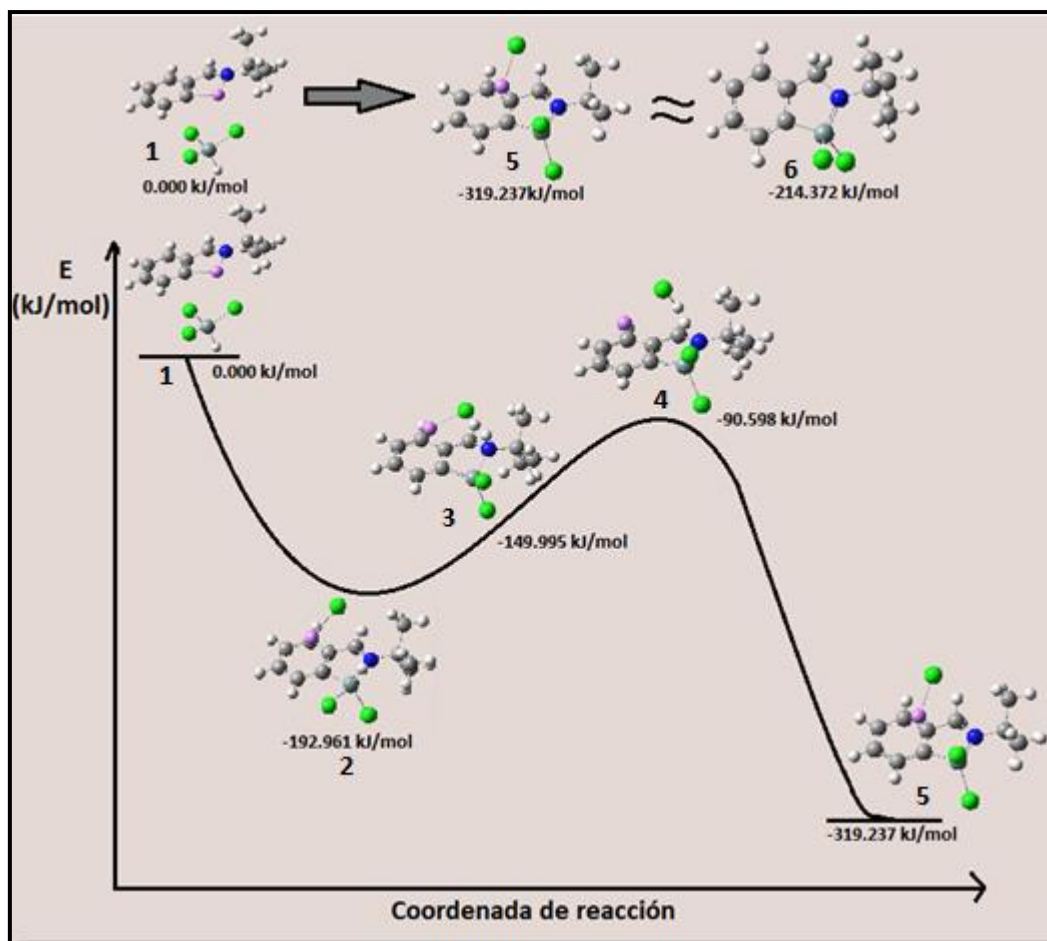


Figura 44. Diagrama de energía de los resultados de la Tabla 7

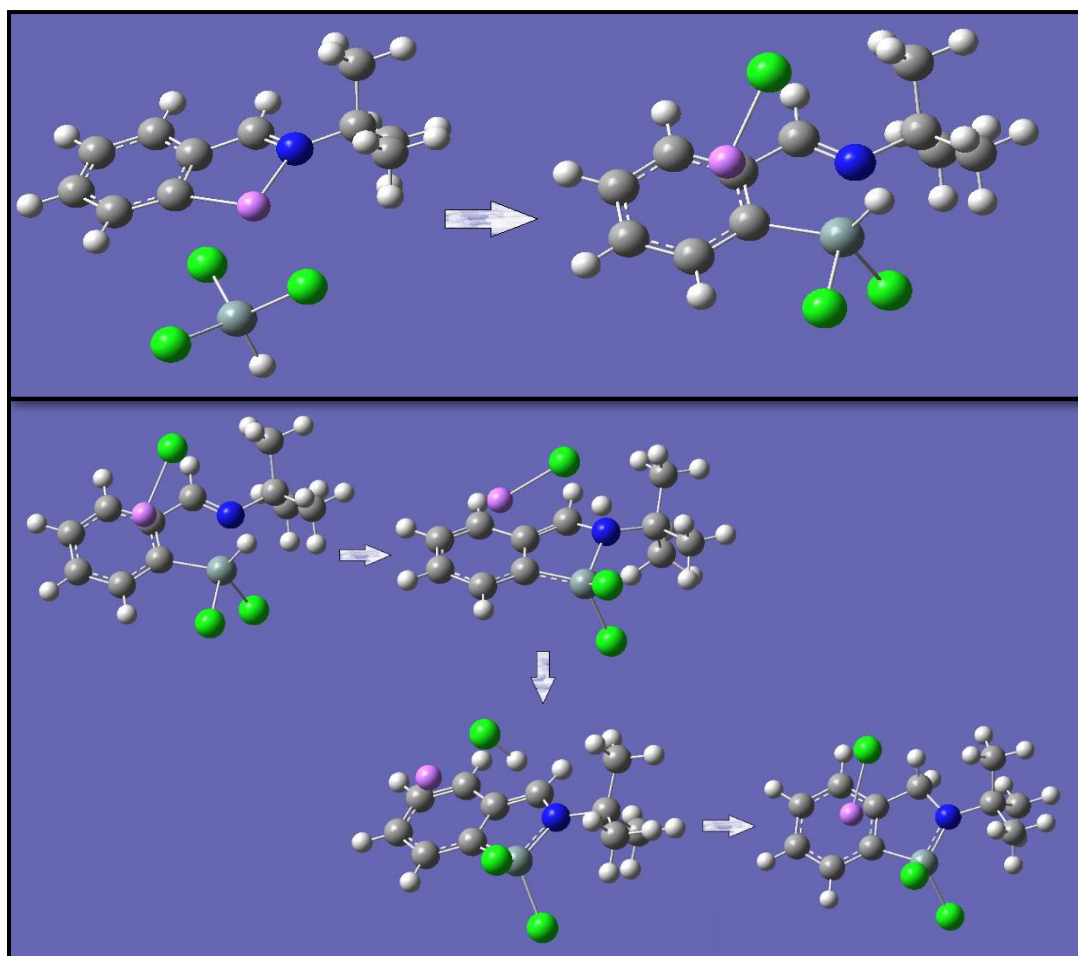
Novák y colaboradores<sup>23</sup> demostraron a través de pruebas experimentales y caracterización por RMN y Rayos X, coordinaciones intramoleculares de hidrosililación inducidas por nitrógeno a silicio en ausencia de catalizadores, donde ocurre una reducción de iminas a aminas. Además, asume que ocurre una serie de reacciones de hidrosililaciones donde el hidrógeno migra intramolecularmente a través de reacciones de base shift.

En nuestro caso en la Figura 45, se muestra paso a paso como ocurre la migración intramolecular del hidrógeno, y como esta hidrosililación reduce a la imina a amina inducida por la coordinación intramolecular  $N \rightarrow Si$ , para así finalmente obtener la reacción de hidrosililación autocatalizada. Teniendo como base estos estudios anteriores, se ha

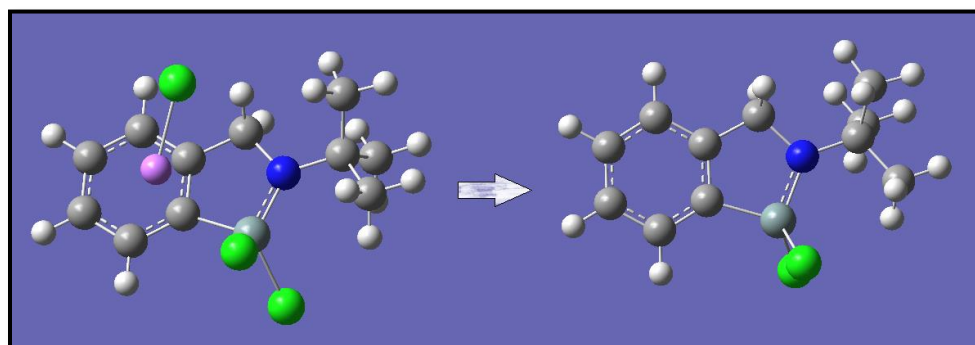
demostrado que esta migración del hidrógeno es principalmente llevada a cabo por la interacción del Litio-Cl con el benceno.

El proceso se muestra en la Figura 45, en ella se observa el acercamiento del  $\text{HSiCl}_3$  y la separación de la sal  $\text{LiCl}$ , localizándose una vez más por encima del benceno con cabeza Li-benceno. En el proceso el cloruro queda dirigido hacia arriba facilitando la interacción Li con el benceno. Nuestra simulación a través de un estudio IRC puede demostrar como el Li participa en el proceso final de migración del hidrógeno hacia el grupo imina, se cree que existen dos contribuciones aquí, una debido al Li como catalizante e interacción del nitrógeno sobre el átomo de Si quien al darle densidad electrónica y generar un estado hipervalente de este último favorece la hidrogenación del grupo imina. El proceso sucede a través de una conexión con el litio, el cual se encuentra posicionado para asistir a la transferencia o migración. El resultado se muestra en la Figura 46. Una representación mucho más clara se observa en la Figura 47.

Se determinó las energías de la quinta etapa de reacción, y se realizó una comparación tomando como base la molécula 1 de la Figura 43, y a partir de este se construyó usando los datos obtenidos de la Tabla 7 el diagrama de energía mostrado en la Figura 44. Aquí se observa resumidamente cómo va el proceso de reacción en una perspectiva energética. Se demuestra que el producto 6 es estable debido a que la frecuencia imaginaria obtenida es cero, al igual que la molécula de partida. Cabe recalcar que la molécula 5 y 6, muestran el mismo producto, y solo se diferencian de la presencia del  $\text{LiCl}$ .

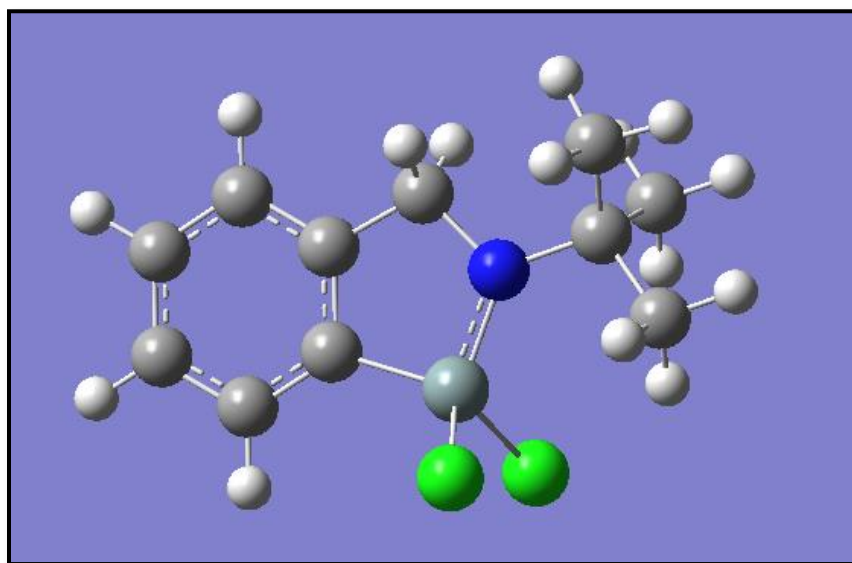


*Figura 45.* Secuencia de ataque del Subproducto B con el  $\text{HSiCl}_3$



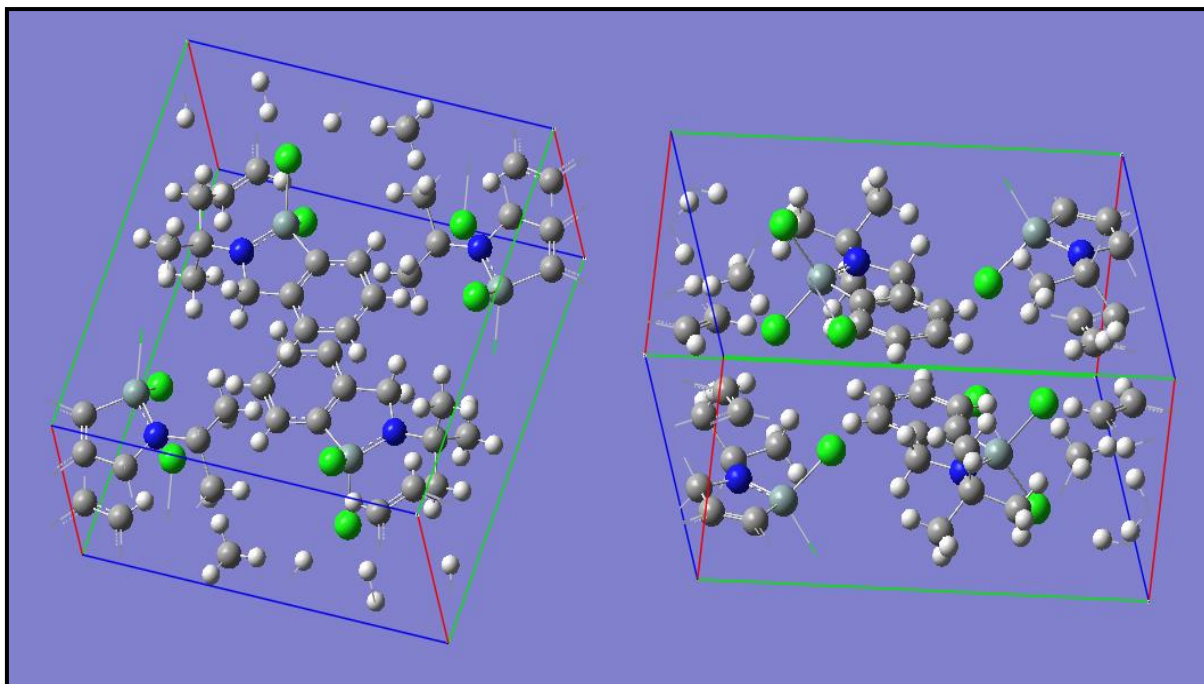
*Figura 46.* Eliminación del  $\text{LiCl}$  y formación del producto final





*Figura 47.* Producto final: Molécula de 2-(t-butil)-1,1-dicloro-2,3-dihidro-1H-benzo[c][1,2] azasilol

Finalmente, en la Figura 48 se corrobora mediante análisis de difracción de rayos X la formación de nuestro nuevo compuesto sintetizado y cuyos datos se muestran como un anexo en el apéndice. Cabe recalcar que el análisis muestra 2 moléculas de 2-(t-butil)-1,1-dicloro-2,3-dihidro-1H-benzo[c][1,2] azasilol y restos de estas en toda la celda unitaria, por esa razón no se logra visualizar con precisión nuestra molécula.



*Figura 48.* Difracción de rayos x del producto final: Molécula de 2-(t-butil)-1,1-dicloro-2,3-dihidro-1H-benzo[c][1,2] azasilol.

#### 4.6 Discusión del desarrollo experimental

En esta sección se discutirá los resultados obtenidos de los espectros de resonancia magnética nuclear obtenidos en la etapa sintética, donde se elucidará la estructura molecular del compuesto obtenido. Los espectros respectivos sin ediciones se encuentran en la sección Anexos con sus respectivas informaciones de desplazamientos químicos.

#### 4.6.1 Discusión del espectro 1-HRMN de N-(2-bromobencil)-2-metilpropan-2-amina

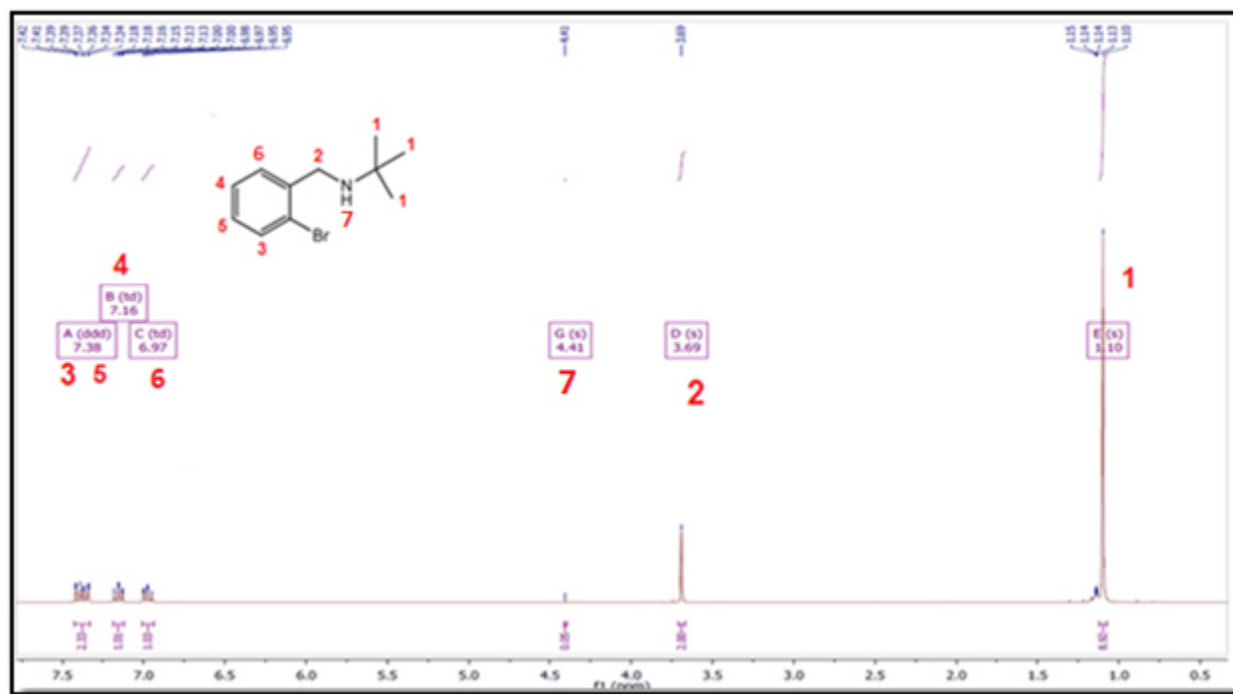


Figura 49. Discusión del espectro 1-HRMN de N-(2-bromobencil)-2-metilpropan-2-amina

Teniendo la molécula como referencia, se comienza a elucidar los desplazamientos químicos obtenidos, en este caso los hidrógenos de los metilos con numeración 1 presentan un desplazamiento químico en 1,10 que es característicos de los hidrógenos de los metilos con una integración de 9 que concuerda con la cantidad de hidrógenos presentes. Los hidrógenos presentes con numeración 2 presentan un desplazamiento de 3,69 debido a la presencia del nitrógeno, y su integración presente es 2 por lo que concuerda con la cantidad de hidrógenos presentes. Los hidrógenos presentes en el benceno presentan un desplazamiento químico característico de 6,5 a 7,5. En este caso, el doblete con desplazamiento químico de 7,41 es el de numeración 3 por su cercanía al bromo. El doblete con menor desplazamiento químico en 6,97 corresponde al de numeración 6. Además, los tripletes con numeración 4 y 5 corresponden a los

desplazamientos químicos de 7,16 y 7,39, respectivamente. Por último, el hidrogeno del grupo N-H presenta un desplazamiento químico de 4,41.

#### 4.6.2 Espectro 1-HRMN de 2-(t-butil)-1,1-dicloro-2,3-dihidro- 1H-benzo[c][1,2]azasilol

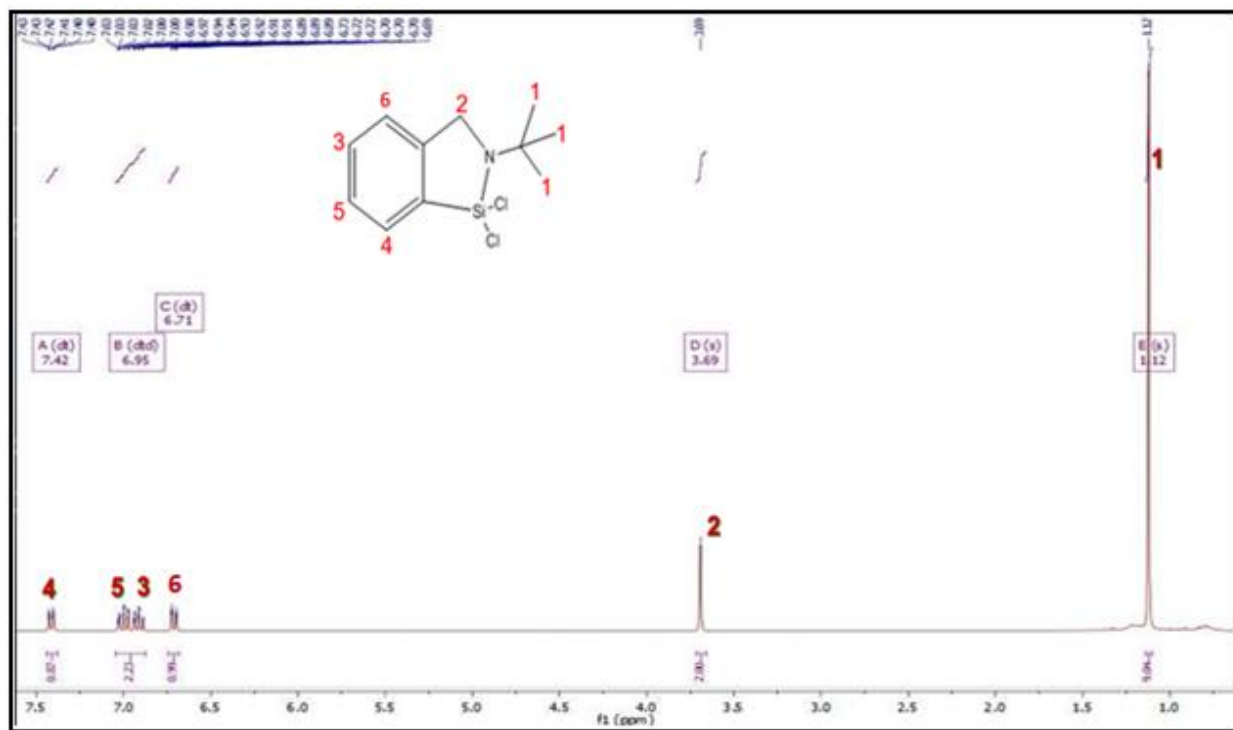


Figura 50. Discusión del espectro 1-HRMN de 2-(t-butil)-1,1-dicloro-2,3-dihidro- 1H-benzo[c][1,2]azasilol

Los hidrógenos de los metilos con numeración 1 presentan un desplazamiento químico en 1,12 que es característico con una integración de 9 que concuerda con la cantidad de hidrógenos presentes. Los hidrógenos con numeración 2 presentan un desplazamiento de 3,69 debido a la presencia cerca al nitrógeno, y su integración presente es 2 por lo que concuerda con la cantidad de hidrógenos presentes. Los hidrógenos presentes en el benceno presentan un desplazamiento químico característico de 6,5 a 7,5. En este caso, el doblete con desplazamiento químico de 7,42 es el de numeración 4 por su cercanía al bromo. El doblete con menor desplazamiento químico

en 6,71 corresponde al de numeración 6. Además, los tripletes con numeración 5 y 3 corresponden a los desplazamientos químicos de 7,03 y 6,94, respectivamente

#### 4.6.3 Discusión del espectro 13-CRMN del 2-(t-butil)-1,1-dicloro-2,3-dihidro- 1H-benzo[c][1,2]azasilol

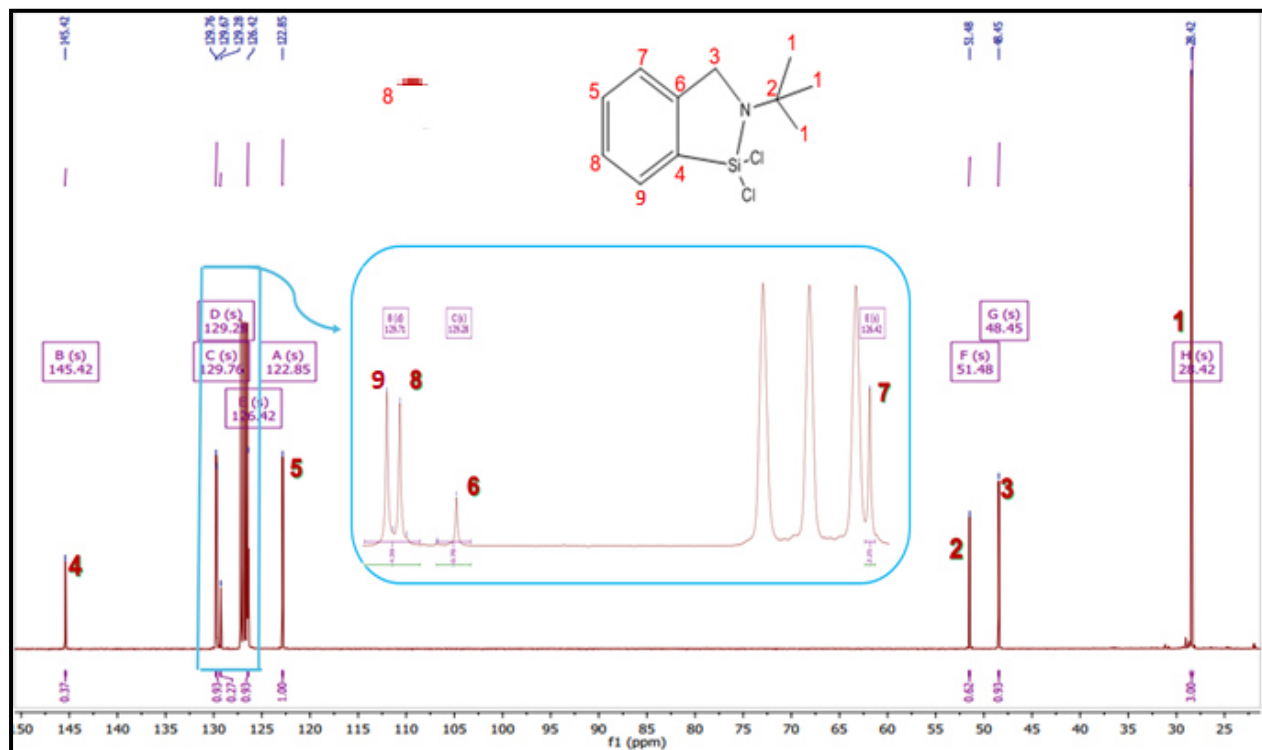


Figura 51. Discusión del espectro 13-CRMN de 2-(tert-butil)-1,1-dicloro-2,3-dihidro- 1H-benzo[c][1,2]azasilol

Con la molécula dibujada como referencia y las aproximaciones en zoom realizadas, se comienza a elucidar la estructura química del compuesto con los desplazamientos químicos obtenidos realizando la resonancia magnética nuclear al carbono. El carbono con numeración 2 al ser cuaternario y al encontrarse unido al nitrógeno, presenta un desplazamiento químico

de 51,48 con 1 de integración. El carbono con numeración 3 presenta un desplazamiento de 48,45 debido a la presencia cerca al nitrógeno, y su integración presente es de 1.

Los carbonos presentes en el anillo aromático presentan un desplazamiento químico típico en la zona de 115 a 150 ppm. En este caso el carbono con numeración 4 al encontrarse unido al silicio presenta el mayor desplazamiento químico con 145,42. Se asume al carbono con numeración 6 el desplazamiento químico de 129,28 debido a la intensidad del pico observado ya que es característico. El carbono con numeración 5 al encontrarse más alejado de elementos electronegativos se le considera el desplazamiento químico de 122,85, y el carbono con numeración 7 considerando el mismo criterio se le considera el desplazamiento químico de 126,42. Finalmente, los carbonos con numeración 8 y 9 se consideran los que presentan desplazamiento químico de 129,67 y 129,76 respectivamente debido a su cercanía estérica al silicio.

#### **4.6.4 Discusión del espectro $^{29}\text{SiRMN}$ 2-(t-butil)-1,1-dicloro-2,3-dihidro- 1H-benzo[c][1,2]azasilol**

Para este espectro de resonancia magnética al silicio, se considera que se obtuvo una señal con desplazamiento químico de 16,64 que confirma la presencia del silicio dentro de la molécula.

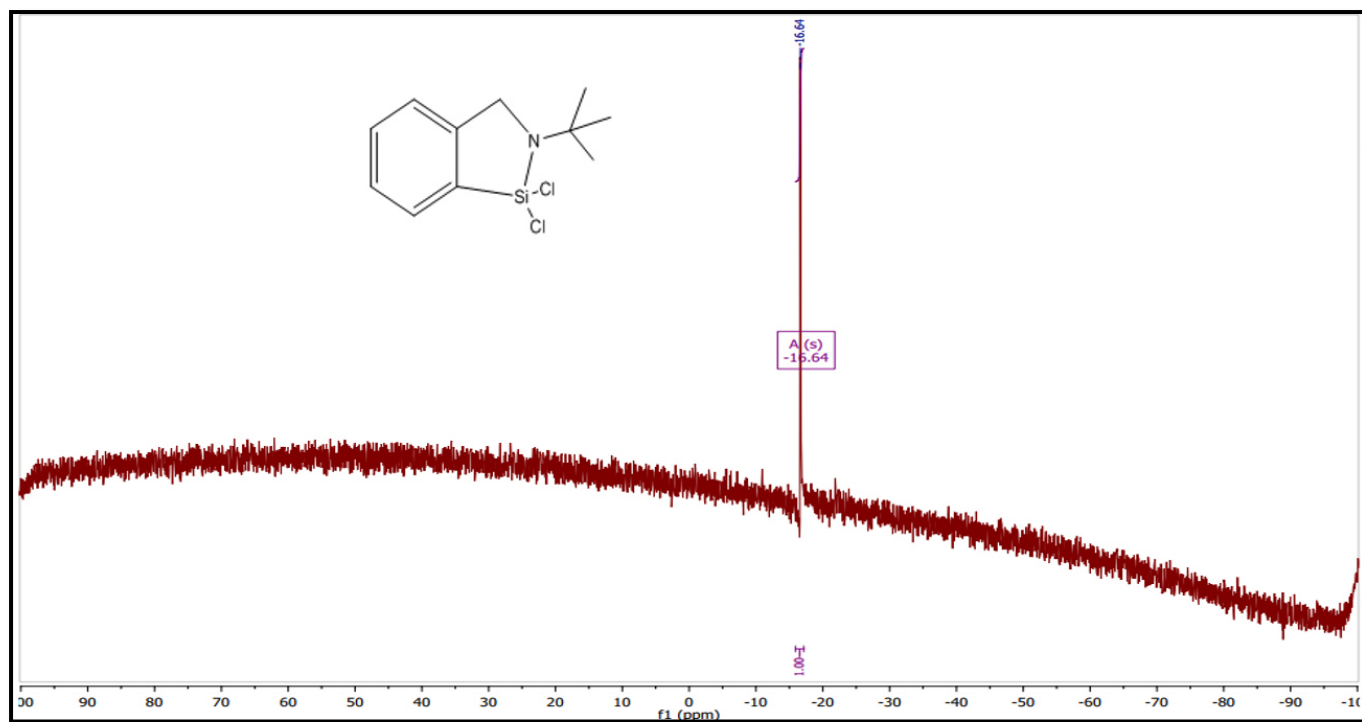


Figura 52. Discusión del espectro 29-SiRMN de 2-(t-butil)-1,1-dicloro-2,3-dihidro- 1H-benzo[c][1,2]azasilol

## Capítulo 5

### Conclusiones

Se estudió y demostró computacionalmente el proceso mecanístico de la hidrosililación autocatalizada inducida por el nitrógeno en la síntesis del 2-(tert-butil)-1,1-dicloro-2,3-dihidro-1H-benzo[c][1,2]azasilol, por lo que este proceso autocatalizado es debido fundamentalmente a la resonancia que tiene la molécula de litio con el benceno, el cual al unirse con la molécula, provoca cierta estabilidad. Además, dicho proceso también fue importante en todas las etapas en dónde intervenía el átomo de litio.

En la primera etapa de la síntesis teórica, nuestros resultados fueron convergentes sí y solo sí el primer equivalente del terbutilo de litio era redirigido al nitrógeno en vez del bromo como se ha sugerido en la literatura experimental. El resultado fue notable en el tiempo de reducción de los cálculos que se transformaron de semanas a días. De esa manera se evitaba la presencia de átomos de litio durante el proceso mecanístico, ya se lograba estabilizar dicho átomo sobre el anillo bencénico. De esta forma actuaba como factor catalítico durante el proceso final de hidrogenación de la imina

El proceso mecanístico propuesto es soportado a través de todos los estudios computacionales que se han realizado, y estas son soportadas bibliográficamente. Además, esta ruta es reproducible a nivel laboratorio.

La ruta del modelo experimental propuesto para la síntesis del 2-(t-butil)-1,1-dicloro-2,3-dihidro-1H-benzo[c][1,2]azasilol mostrada es la más óptima, ya que, es la que presentó mejores porcentajes de rendimientos.



La ruta sintética se diseñó para que sea reproducible en futuros análisis. Además, el uso de tres equivalentes de terbutilo de litio es esencial para lograr la síntesis de nuestro nuevo compuesto.

La síntesis del 2-(tert-butil)-1,1-dicloro-2,3-dihidro-1H-benzo[c][1,2]azasilol realizado se caracterizó a través de RMN al hidrogeno, carbono y silicio. Y quedo demostrado el producto obtenido al realizarle difracción de Rayos X.

## Referencias bibliográficas

- [1] Levine IN. Química Cuántica. 5ª ed. España: Prentice Hall; 2001
- [2] Fedorov, D. G., Nagata, T., & Kitaura, K. (2012). Exploring chemistry with the fragment molecular orbital method. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(21), 7562-7577.
- [3] Kohn, W. (1999). Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, 71(5), 1253–1266
- [4] Bort, J. A. (2001). Química teórica y computacional (Vol. 2). Publicacions de la Universitat Jaume I Capitulo 2 Pag 140.
- [5] A.Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry* (New York; Macmillan, 1982), 63.6, pp. 180-190).
- [6] Foresman JB, Frisch A. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Second Edition. USA: Gaussian Inc.; 1993.
- [7] H.B. Schlegel, “Geometry Optimization on Potential Energy Surfaces”, in *Modern Electronic structure Theory*, Ed. D. R. Yarkony, 2vols (World Scientific Publishing: Singsapore,1994)
- [8] Sánchez-Márquez, J., Zorrilla, D., Sánchez-Coronilla, A., Desiré, M., Navas, J., Fernández-Lorenzo, C., ... & Martín-Calleja, J. (2014). Introducing “UCA-FUKUI” software: reactivity-index calculations. *Journal of molecular modeling*, 20(11), 2492
- [9] PW, Parr RG, Pearson RG (2006) Elucidating the hard/soft acid/base principle: a perspective based on half-reactions. *J Chem Phys* 124:194107

- [10] Burg, A. B. (1954). Trimethylamine Adducts of the Chlorosilanes. *Journal of the American Chemical Society*, 76(10), 2674-2675.; 2001
- [11] Stone, F. G. A., & Seyferth, D. (1955). The chemistry of silicon involving probable use of d-type orbitals. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1(1-2), 112
- [12] R. J. P. Corriu, J. C. Young in S. Patai, 2. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*. Wiley Interscience, New York 1988
- [13] Steinmetz, M. G., & Udayakumar, B. S. (1989). Chloroplatinic acid catalyzed cyclization of silanes bearing pendant acetylenic groups. *Journal of organometallic chemistry*, 378(1), 1-15.
- [14] Brunner, H. (2004). A New Hydrosilylation Mechanism—New Preparative Opportunities. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(21), 2749–2750. doi:10.1002/anie.200301742
- [15] J. Boyer, C. Breliere, R. J. P. Corriu, A. Kpoton, M. Pokier, G. Royo, J. *Organomet. Chem.* 311 (1986) C39.
- [16] Martinez-Arripe, E., Jean-Baptiste-dit-Dominique, F., Auffrant, A., Le Goff, X. F., Thuilliez, J., & Nief, F. (2012). Synthesis and characterization of bidentate rare-earth iminophosphorane o-aryl complexes and their behavior as catalysts for the polymerization of 1, 3-butadiene. *Organometallics*, 31(13), 4854-4861.
- [17] Kano, N., Yanaizumi, K., Meng, X., Havare, N., & Kawashima, T. (2013). Synthesis of a phosphine imide bearing a hydrosilane moiety, and its water-driven reduction to a phosphine. *Chemical Communications*, 49(88), 10373-10375.

- [18] Harada, T., Katsuhira, T., Hattori, K., & Oku, A. (1994). Stereochemistry in carbenoid formation by bromine/lithium and bromine/zinc exchange reactions of gem-dibromo compounds. *Tetrahedron*, 50(27), 7987-8002.
- [19] Worwald John; Métodos de difracción, Reverté, S.A.1979.
- [20] Valcárcel, J. P., González, H., & Valcárcel, D. H. (2008). Espectroscopia. Fundamento de la resonancia magnética nuclear. *Entornos*, (21), 89-94.
- [21] Weinmann, M., Gehrig, A., Schiemenz, B., Huttner, G., Nuber, B., Rheinwald, G., & Lang, H. (1998). Penta-coordinated chlorosilanes: reaction chemistry, structure and bonding. *Journal of organometallic chemistry*, 563(1), 61-72.
- [22] Bäumer, U., Reinke, H., & Oehme, H. (2006). Intramolecularly donor-stabilized silenes: Part 6. The synthesis of 1-[2, 6-bis (dimethylaminomethyl) phenyl] silenes and their reaction with aromatic aldehydes. *Journal of organometallic chemistry*, 691(1), 229-239.
- [23] Novák, M., Dostál, L., Alonso, M., De Proft, F., Růžicka, A., Lyčka, A., & Jambor, R. (2014). Hydrosilylation Induced by N→ Si Intramolecular Coordination: Spontaneous Transformation of Organosilanes into 1-Aza-Silole-Type Molecules in the Absence of a Catalyst. *Chemistry–A European Journal*, 20(9), 2542-2550.
- [24] Auner, N., Probst, R., Heikenwälder, C. R., Herdtweck, E., Gamper, S., & Müller, G. (1993). Beeinflussen interne N-Donorliganden Hydrolyse-und Kondensationsreaktionen von Chlorsilanen?/Do Internal N-Donor Ligands Influence the Hydrolysis and Condensation Reactions of Chlorosilanes?. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 48(11), 1625-1634.

- [25] Breliere, C., Carre, F., Corriu, R. J., Douglas, W. E., Poirier, M., Royo, G., & Wong Chi Man, M. (1992). Preparation and NMR studies of hexacoordinated fluorosilicates: nondissociative fluorine site exchange within the octahedral complexes in solution. *Organometallics*, 11(4), 1586-1593.
- [26] Carré, F. H., Corriu, R. J., Lanneau, G. F., Merle, P., Soulairol, F., & Yao, J. (1997). Synthesis and structural characterization of functional bicyclic intramolecularly coordinated aminoarylsilanes in a series of dibenzyl (1, 5) azasilocines. *Organometallics*, 16(18), 3878-3888.
- [27] Mercado, R. M. L., Chandrasekaran, A., Day, R. O., & Holmes, R. R. (1999). Synthesis and Structure of Cyclic Zwitterionic Silicates. Formation via Si– N Donor Interaction1. *Organometallics*, 18(9), 1686-1692.
- [28] Brelière, C., Carré, F., Corriu, R., & Man, M. W. C. (1994). Synthesis and X-ray structure of an sp<sup>2</sup> silicon stabilized by two intramolecular coordinations. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (20), 2333-2334.
- [29] Carré, F., Chuit, C., Corriu, R. J., Mehdi, A., & Reyé, C. (1994). Structure of a (4+ 4)-Coordinate Silicon Compound, a Precursor of Hypercoordinate Silyl Mono-and Dications. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 33(10), 1097-1099.
- [30] Mickoleit, M., Kempe, R., & Oehme, H. (2001). Synthesis and Structural Characterization of Novel Silenes Stabilized by Intramolecular Coordination of a Dialkylamino Group. *Chemistry—A European Journal*, 7(5), 987-992.
- [31] Weinmann, M., Walter, O., Huttner, G., & Lang, H. (1998). Reaction studies on hypervalent silicon hydride compounds. *Journal of organometallic chemistry*, 561(1), 131-141.

[32] Lang, H., Weinmann, M., Frosch, W., Büchner, M., & Schiemenz, B. (1996). Novel inter- and intra-molecular donor-stabilized 1-metalla-2-sila-1, 3-dienes. *Chemical Communications*, (11), 1299-1300.

[33] Tokoro, Y., Yeo, H., Tanaka, K., & Chujo, Y. (2012). Synthesis of benzo [h] quinoline-based neutral pentacoordinate organosilicon complexes. *Chemical Communications*, 48(68), 8541-8543.

[34] Probst, R., Leis, C., Gamper, S., Herdtweck, E., Zybille, C., & Auner, N. (1991). Reversible Intramolecular Base Stabilization of a Low-Coordinate Silicon Atom in the Silanediyl Complex [(o-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Si] Cr (CO)<sub>5</sub>. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 30(9), 1132-1135.

[35] Mickoleit, M., Schmohl, K., Kempe, R., & Oehme, H. (2000). Reaction of Dichloromethyltris (trimethylsilyl) silane with Organolithium Reagents: Synthesis of an Intramolecularly Donor-Stabilized Silene. *Angewandte Chemie International Edition*, 39(9), 1610-1612.

[36] Carré, F., Corriu, R. J., Kpoton, A., Poirier, M., Royo, G., Young, J. C., & Belin, C. (1994). Pentacoordinate silicon compounds: stereochemical non-rigidity of chelates formed by intramolecular ring-closure. Crystal structure of 8-dimethylamino-1-trifluorosilylnaphthalene. *Journal of organometallic chemistry*, 470(1-2), 43-57.

[37] Carre, F., Chuit, C., Corriu, R. J. P., Mehdi, A., & Reyé, C. (1993). Unexpected behaviour of a hexacoordinate silicon compound. *Journal of organometallic chemistry*, 446(1-2), C6-C8.

- [38] Belzner, J., Schaer, D., Kneisel, B. O., & Herbst-Irmer, R. (1995). Synthesis and X-ray Structure of Intramolecularly Coordinated Silyl Cations. *Organometallics*, 14(4), 1840-1843.
- [39] Chauhan, B. P., Corriu, R. J., Lanneau, G. F., Priou, C., Auner, N., Handwerker, H., & Herdtweck, E. (1995). Lewis Base-Stabilized Transition Metal Complexes of Divalent Silicon Species. *Organometallics*, 14(4), 1657-1666.
- [40] Chen, D. R. (1965). The kinetics and mechanisms of the reaction of benzyl chloride with potassium *t*-butoxide in *t*-butyl alcohol.
- [41] Bailey, W. F., Luderer, M. R., & Jordan, K. P. (2006). Effect of Solvent on the Lithium–Bromine Exchange of Aryl Bromides: Reactions of *n*-Butyllithium and *tert*-Butyllithium with 1-Bromo-4-*tert*-butylbenzene at 0° C. *The Journal of organic chemistry*, 71(7), 2825-2828.
- [42] Savarese, M., Bremond, E., & Adamo, C. (2016). Exploring the limits of recent exchange–correlation functionals in modeling lithium/benzene interaction. *Theoretical Chemistry Accounts*, 135(4), 99.
- [43] Waldmann, C., Schober, O., Haufe, G., & Kopka, K. (2013). A closer look at the bromine–lithium exchange with *tert*-butyllithium in an aryl sulfonamide synthesis. *Organic letters*, 15(12), 2954-2957.
- [44] Zhou, Y. M., Fand, W. B., Li, Y. G., Nie, Z. F., Ma, W. H., Dai, Y. N., & Hou, Y. Q. (2017). Equilibrium Concentrations of SiHCl<sub>3</sub> and SiCl<sub>4</sub> in SiCl<sub>4</sub>–H<sub>2</sub> System for Hydrogenation of SiCl<sub>4</sub> to SiHCl<sub>3</sub>. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 50(12), 871-877.,
- [45] Zeng, Y., Zhu, M., Meng, L., & Zheng, S. (2011). The Role of  $\pi$  Electrons in the Formation of Benzene-Containing Lithium-Bonded Complexes. *ChemPhysChem*, 12(18), 3584-3590.

## Anexo

### Construyendo una molécula en GaussView

GaussView es usado para construir moléculas en específicas (o ligandos). Abriendo GaussView, un nuevo documento se abrirá listo para ser usado. Las estructuras pueden ser creados usando estructuras prefabricadas, o construyendo uno mismo usando la pestaña Builder y modificando ciertas partes de la estructura con otros tipos de moléculas diferentes al carbono e hidrogeno usando la herramienta de Tabla periódica. Una vez construido, puede usarse Clean para aproximar la adecuada distancia de enlaces, ángulos de enlaces, y ángulos diedros en la estructura.

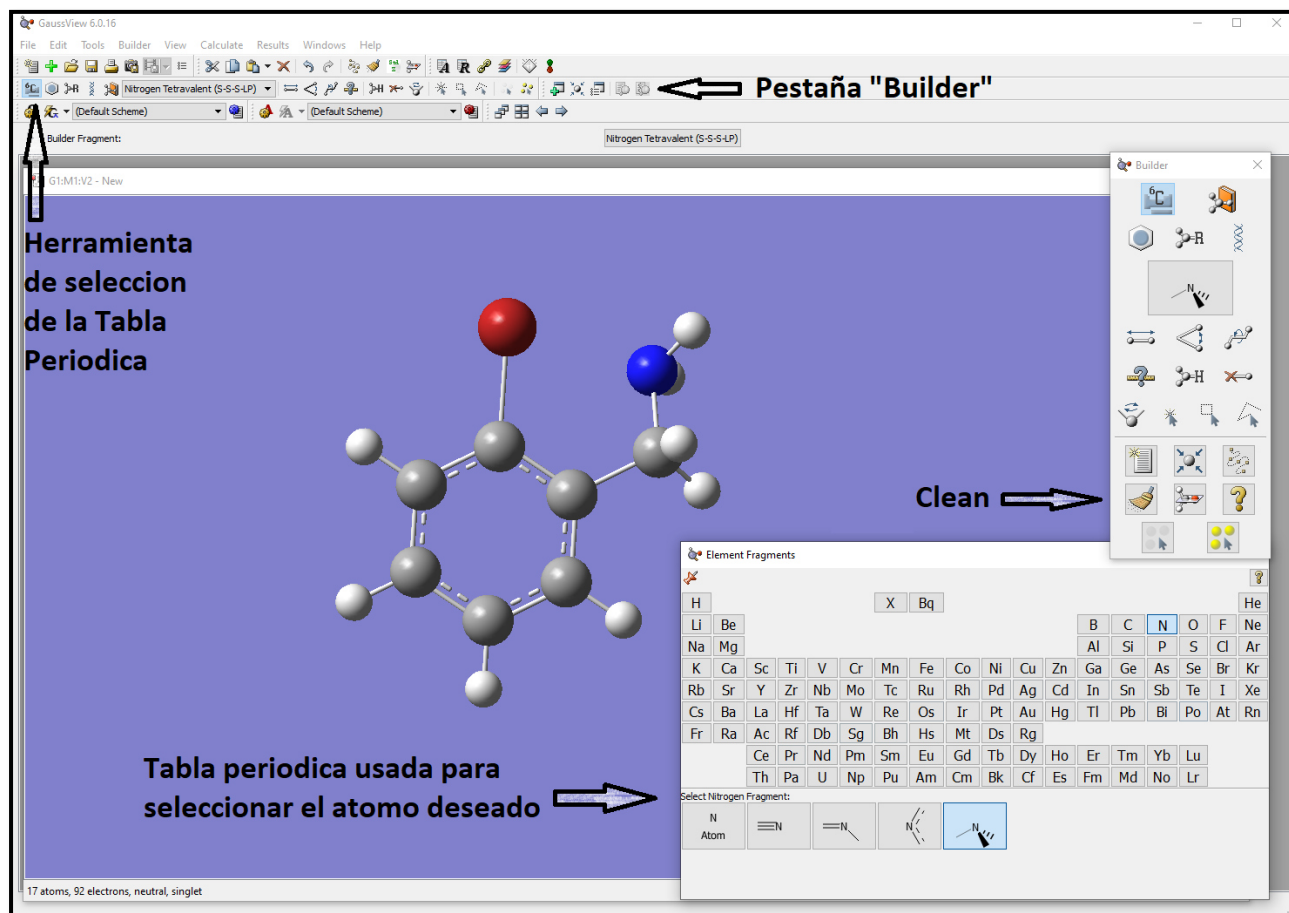


Figura 53. Construyendo una molécula en GaussView



## Ajustando parámetros de cálculo

A la molécula creada se le configura el tipo de cálculo a realizar. Esto se hace en GaussView, en la pestaña cálculos, donde hay varias opciones disponibles en la ventana de Cálculo. Hay tres componentes básicos en los cálculos gaussianos: tipo de trabajo, método y conjunto de bases. Los cálculos deben realizarse bajo las siguientes especificaciones: tipo de trabajo: Optimizaciones; método: estado fundamental, usando DFT (teoría funcional de densidad) B3LYP con un giro predeterminado; y conjunto de bases: 3-21G ++, entre otros.

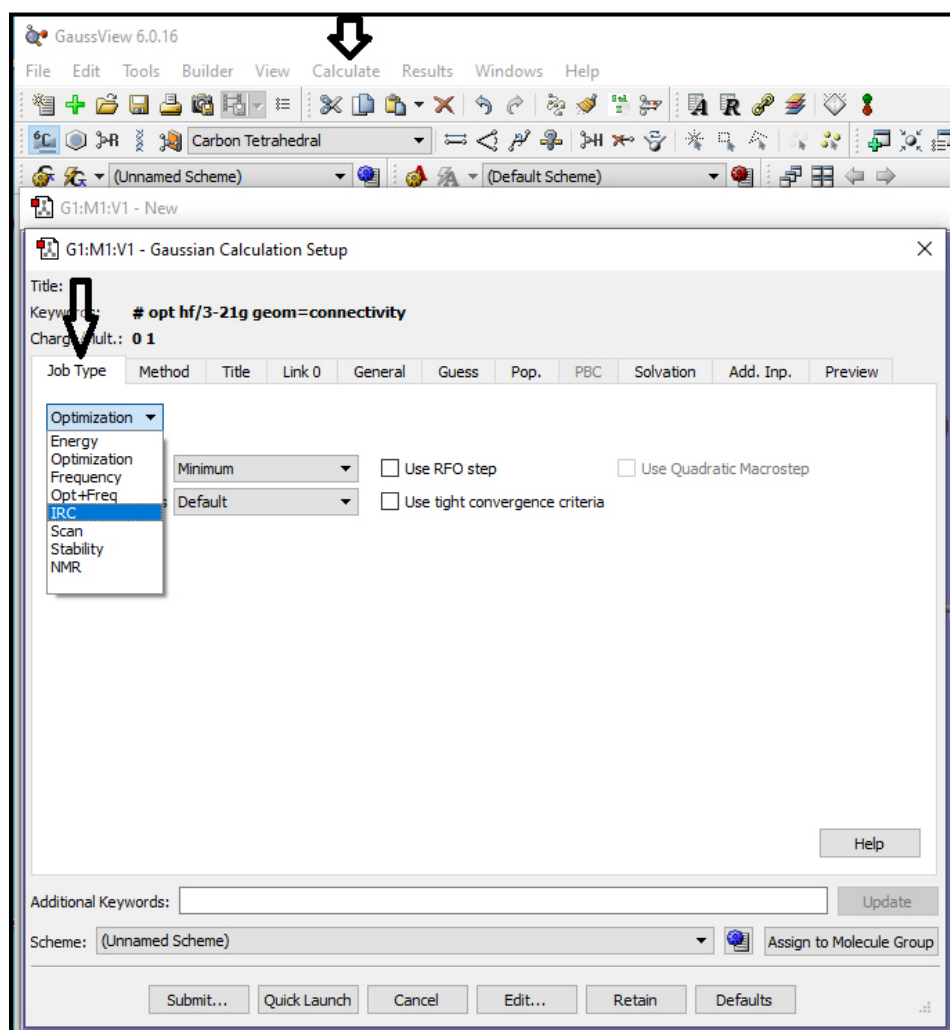


Figura 54. Parámetros para cálculo en Gaussian en Tipo de trabajo

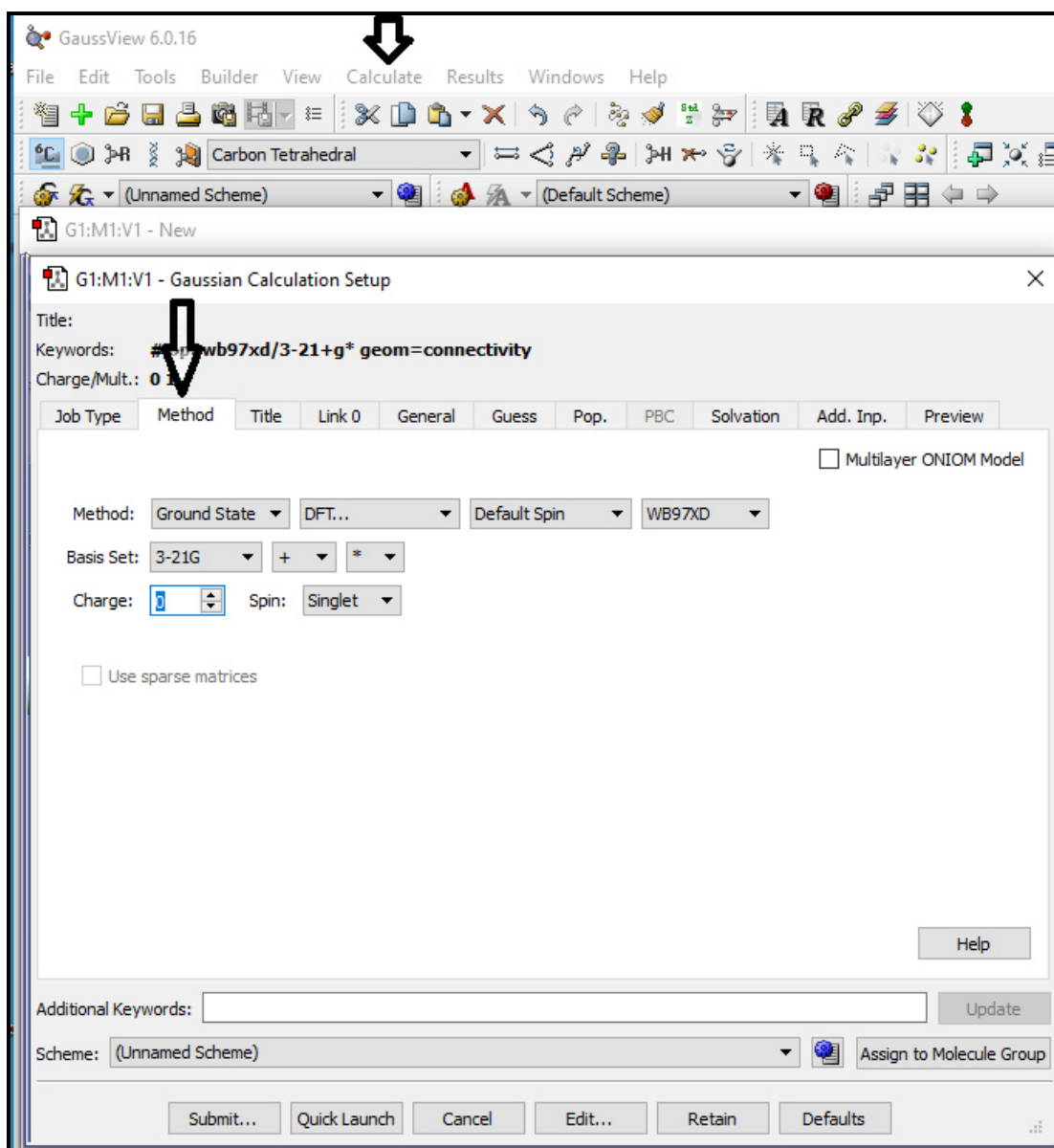


Figura 55. Parámetros para cálculo en Gaussian en Método